ЕМ 720

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

РТ 2
1957 ОКТ. - 7.

7
ВЫПУСК

ИЮЛЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия

В. Я. АНОСОВ. К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н.ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ
Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕН — НОВЫЙ ИНГИБИТОР И ИНИЦИАТОР КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан и Е. Е. Никитина

Отыскание новых веществ, малые примеси которых оказывают тормозящее или ускоряющее действие на крекинг углеводородов, имеет большое практическое значение, так как помогает решить проблему управляемого и, в частности, направленного крекинга. Изучение влияния таких веществ на распад органических молекул ведет к расширению представлений о связи между строением соединений и их реакционной способностью и позволяет сознательно подбирать ингибиторы или инициаторы для реакций. Исследование действия таких веществ на химический процесс позволяет также выявить наиболее важные элементарные звенья в сложной реакционной цепи макроскопической реакции. Эти элементарные реакции — звенья реакционной цепи — являются часто модельными реакциями, так как входят в схемы многих других органических превращений.

Особенно интересны вещества, которые обладают функциями ингибиторов и инициаторов по отношению к одной и той же реакции. Можно надеяться, что изучение влияния этих веществ на кинетику реакций приблизит к созданию более общей и единой теории торможения и инициирования реакций. Такого рода попытки имели место по отношению к действию NO [1].

Тормозящее и инициирующее действие тетраметилэтилена на крекинг алканов было впервые обнаружено в наших опытах с газообразными парафинами.

Пропилен и изобутилен являются ингибиторами термического распада парафиновых углеводородов, причем тормозящее действие изобутилена оказывается более сильным [2, 3], тогда как этилен в тех же условиях не оказывает влияния на распад углеводородов [4]. Следовательно, с накоплением метильных групп в этилене тормозящее действие усиливается. Естественно предположить, что триметилэтилен и тетраметилэтилен, в особенности последний, должны обладать еще более резко выраженными свойствами ингибиторов крекинга, чем пропилен и изобутилен. С другой стороны, молекулы триметилэтилена и тетраметилэтилена являются менее устойчивыми в условиях крекинга, чем пропилен и изобутилен, и способны распадаться с образованием метил-радикалов и тем самым могут ускорять или инициировать распад подобно азометану [5], если углеводород в условиях опытов практически не распадается. Поэтому можно ожидать, что триметилэтилен и тетраметилэтилен, наряду с тормозящим действием в области, где они не распадаются, проявят ускоряющее действие на распад в области, где они заметно распадаются. С изменением концентрации добавок триметилэтилена или тетраметилэтилена возможно также, что тормозящий эффект будет переходить в ускоряющий в пределах одного опыта или же в различных опытах, отличающихся по начальной концентрации добавки.

В настоящей работе изучалось влияние добавок тетраметилэтилена на крекинг этана, пропана и бутанов при различных температурах и концентрациях добавки, но при одинаковом давлении углеводорода, равном 20 *мм* рт. ст. Нам неизвестны работы по термическому распаду тетраметилэтилена и по изучению его влияния на крекинг углеводородов.

М12813
8.7.96
10 R

Опыты проводились статическим методом в вакуумной установке, откачиваемой перед каждым опытом до 10^{-5} *мм* рт. ст. Реакция с предварительно заготовленной смесью газов проводилась в шаровом кварцевом реакторе, помещенном в печь и снабженным карманом для термопары. Температура измерялась компенсационным методом с помощью чувствительного потенциометра ПП с точностью до 1°, а колебания температуры во время опытов не превышали $\pm 0{,}5°$. Распад регистрировался по изменениям давления, измеряемого с помощью мембранного манометра с точностью до 0,02 *мм* рт. ст.

Углеводороды синтезировались обычным способом. Тетраметилэтилен получался из абсолютного ацетона и вторичного бромистого пропила и собранный после очистки в ампулу представлял химически чистый продукт.

Распад этана с добавками тетраметилэтилена изучен при температурах 547° и 578° С, начальном давлении смеси $p_0 = 20$ *мм*; концентрация добавки в опытах изменялась от 0 до 11%.

Результаты опытов приведены на рис. 1 и 2. Для этана скорость суммарного распада смеси растет с возрастанием добавки. При этом эффект ускорения при 578° С почти в два раза больше, чем при 547° С. Однако

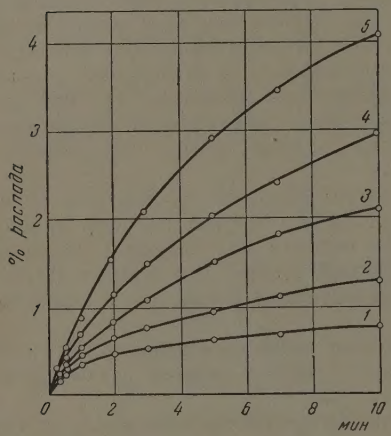


Рис. 1. Влияние относительной концентрации тетраметилэтилена на крекинг этана (547° С). *1* — без добавки *2* — 1% добавки; *3* — 3% добавки; *4* — 6% добавки; *5* —10% добавки

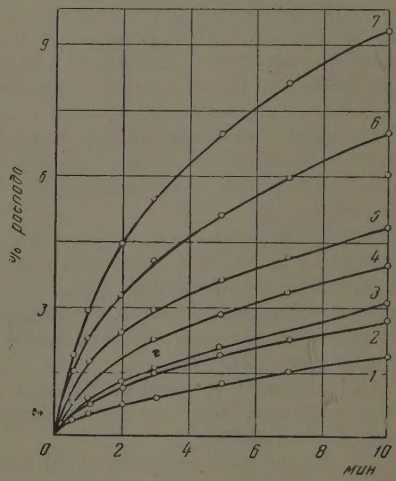


Рис. 2. Влияние относительной концентрации тетраметилэтилена на крекинг этана (578° С). *1* — без добавки; *2* — 0,5% добавки; *3* — 1% добавки; *4* — 3,5% добавки; *5* — 5,5% добавки; *6* — 8,5% добавки; *7* — 11% добавки

вопрос о действии тетраметилэтилена на распад решался по разности приростов давления в смесях этана с тетраметилэтиленом и тетраметилэтилена с азотом. Скорость распада тетраметилэтилена в азоте более велика, чем в этане, так как последний реагирует с CH_3-радикалами. Кроме того, этан, по-видимому, лучше адсорбируется стенками, чем азот, и этим ограничивает влияние стенки на распад тетраметилэтилена. Из этих соображений опыты по распаду тетраметилэтилена в азоте должны давать верхнюю границу для скорости распада.

Добавка тетраметилэтилена в 1% сначала замедляет распад, но по мере того, как происходит распад самого тетраметилэтилена, торможение переходит в ускорение и тем быстрее, чем больше относительная концентрация добавки. При 3—10% добавки ускорение с первых же моментов реакции начинает уже преобладать над торможением, так что последнее трудно выделить. Увеличение процента распада достигает на десятой минуте 1,2%.

Опыты с пропаном и добавками тетраметилэтилена были проведены при 522°, 545°, 562° и 590° С, давлении пропана, равном 20 *мм* рт. ст.,

и различных относительных концентрациях добавки. Результаты опытов представлены на рис. 3, 4, 5 и 6.

В опытах с пропаном открывается возможность подобрать такую температуру, при которой скорости распада пропана и тетраметилэтилена были бы сравнимы и малы и в этих условиях все начальные эффекты по возможному инициированию должны выступать гораздо резче.

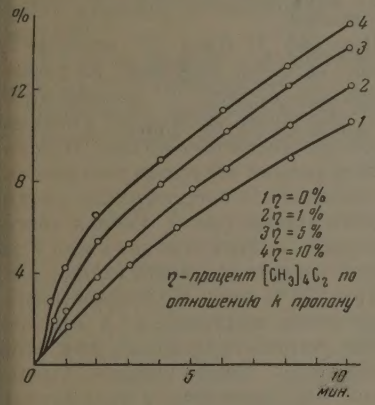


Рис. 3

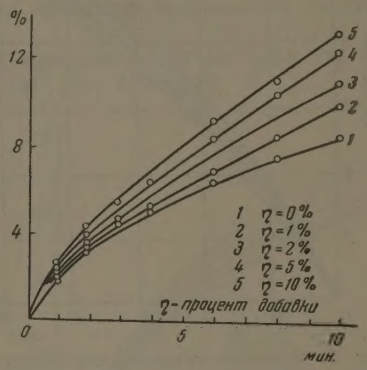


Рис. 4

Рис. 3. Влияние добавок тетраметилэтилена на распад пропана (590° С). *1* — без добавки; *2* — 1% добавки; *3* — 5% добавки; *4* — 10% добавки

Рис. 4. Влияние добавок тетраметилэтилена на распад пропана (562° С). *1*— без добавки; *2* — 1% добавки; *3* — 2% добавки; *4* — 5% добавки; *5* — 10% добавки

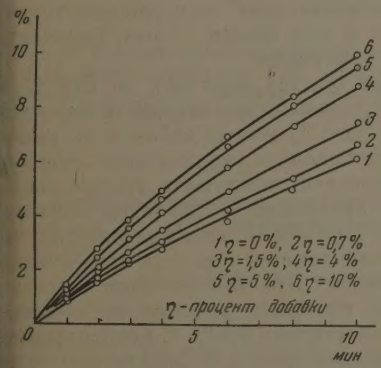


Рис. 5

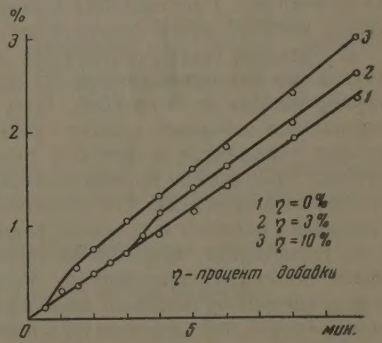


Рис. 6

Рис. 5. Влияние добавок тетраметилэтилена на распад пропана (545° С). *1* — без добавки; *2* — 0,7% добавки; *3* — 1,5% добавки; *4* — 4% добавки; *5* — 5% добавки; *6* — 10% добавки

Рис. 6. Влияние добавок тетраметилэтилена на распад пропана (522° С). *1* — без добавки; *2* — 3% добавки; *3* — 10% добавки

При 590° С (рис. 3) наблюдается резкое ускорение, которое может быть вызвано как инициированием распада пропана, так и быстрым распадом тетраметилэтилена; последний может происходить через радикалы. После столь быстрого распада дальнейшее инициирование не наблюдается и кривые распада идут почти параллельно.

При 562° С (рис. 4) картина несколько изменяется. Хотя распа ускоряется в течение всего опыта, но в начале реакции ускорение отсут ствует в течение первых 30 сек. Появляется период индукци который зависит от процента доба ки и уменьшается с ростом добавки Заметно также относительное ослаб ление действия добавки по мере увеличения.

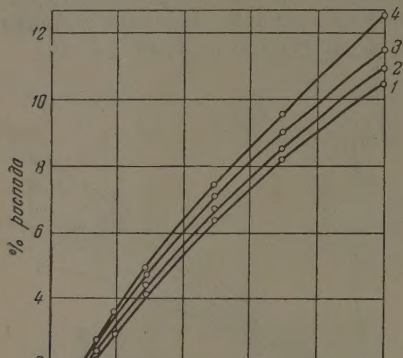


Рис. 7. Влияние относительной концентрации тетраметилэтилена на крекинг бутана (547° С). *1* — 2% добавки; *2* — без добавки; *3* — 3% добавки; *4* — 6% и 10% добавки

При 545° С (рис. 5) картина общем остается прежней, но толь начальный период, в течение кото рого ускорение незаметно увелич вается, достигая 45—60 сек. В дал нейшем распад все время ускоряется что доказывают веерообразно расхо дящиеся кривые рис. 5. Распад чисто го пропана в этих условиях мал и в десятой минуте достигает только 5%

При 522°С (рис. 6) пропан распа дается очень медленно, но и скорост распада тетраметилэтилена при это температуре тоже сильно умен шается по сравнению с предыдущи ми и, естественно, гораздо отчетл вее выступает начальный период, гд влияние добавки совсем не сказы вается. Этот период достигает 3 ми при добавке 3%. Большая пр должительность его может быть объяснена очень малой скоростью доб вочного поставления CH_3-радикалов, возникающих при распаде тетр метилэтилена. Расхождение кривых, хотя и под малым углом, означае что в течение всего опыта имеет место ускорение.

С бутаном были поставлены две серии опытов при 547° и 578° С начальном давлении смесей 20 *мм* рт. ст. Содержание тетраметилэтилен варьировалось от 0 до 10%. При 547° С (рис. 7) малые добавки тетрам тилэтилена тормозят распад бутана. С дальнейшим увеличением добавк распад ускоряется и при 6% тетраметилэтилена наступает предел уск рения. Увеличение процента распада по сравнению с распадом чисто бутана на десятой минуте достигает 1,5%. При 578° С наблюдается толь ускорение распада и процент распада увеличивается с ростом относител ного количества тетраметилэтилена в смеси. При 5% добавки практ чески наступает насыщение. Увеличение процента распада по сравн нию с чистым бутаном на десятой минуте достигало 2,8%. С возрастание температуры наблюдается усиление инициирующего действия тетраметил этилена.

Опыты по распаду изобутана с добавками тетраметилэтилена пр ведены при 548° и 573° С. Добавки тетраметилэтилена изменялись опытах от 0 до 7% по отношению к изобутану. Полученные результат представлены на рис. 8 и 9. При 548° С суммарное действие тетраметил этилена при малых добавках (до 1,5%) сводится к торможению (рис. 8 При больших добавках наблюдается ускорение распада, заметное поч с начала реакции. При 0,6% добавки достигается максимальное торм жение. С дальнейшим увеличением относительной концентрации добавк торможение уменьшается и при 1,5% добавки кривые «чистого» и зато моженного распада совпадают. С последующим увеличением добавк происходит неуклонный рост процента распада. При этом в конце опы кривые распада не становятся параллельными, но расходятся, указыва на то, что процесс ускорения еще на закончился [6].

При 573° С наблюдается аналогичная картина (рис. 9). Максимальное торможение наблюдается при 1% добавки, но, в отличие от предыдущей серии, при любых добавках наблюдалось небольшое торможение в начале реакции, которое с течением времени переходит в ускорение. С увеличением процента добавки заметно также ее уменьшающееся действие, т. е. приближение к насыщению. Кривая распада чистого изобутана очень хорошо удовлетворяет уравнению Динцеса — Фроста [7] и $\beta = 0{,}987$.

Во всех опытах с изобутаном распад изобутана происходил быстрее распада тетраметилэтилена.

Опыты по влиянию C_2H_4 на распад пропана и бутанов при тех же условиях дали отрицательный результат (см. таблицу).

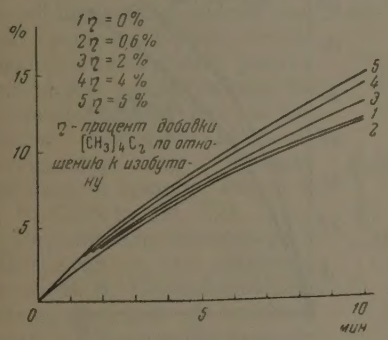


Рис. 8. Влияние добавок тетраметилэтилена на распад изобутана (548° С). *1* — без добавки; *2* — 0,6% добавки; *3* — 2% добавки; *4* — 4% добавки; *5* — 5% добавки

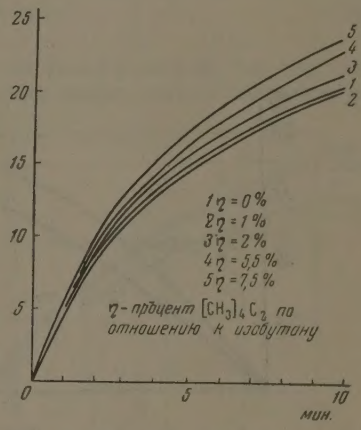


Рис. 9. Влияние добавок тетраметилэтилена на распад изобутана (573° С). *1* — без добавки; *2* — 1% добавки; *3* — 2% добавки; *4*—5,5% добавки; *5* — 7,5% добавки

Изучение распада тетраметилэтилена при 548° и 573° С и давлениях 2—8 *мм* рт. ст. обнаружило, что процент распада уменьшается с ростом

Влияние добавок этилена на крекинг газообразных алканов

Углеводород, *мм* рт. ст.	C_2H_4, *мм* рт. ст.	% по отношению к углеводороду	Процент распада (за минуты)							
			1	2	3	4	6	8	10	15
C_2H_6					612°С					
13,8	0,0	0,0	5,4	9,4	13,2	—	—	—	—	32,8
0,0	2,2	—	0,0	0,0	0,0	—	0,0	—	—	0,0
14,6	3,2	22	5,3	10,5	14,4	—	19,2	—	—	31,4
14,6	4,3	30	6,6	10,1	11,7	—	18,2	—	—	32,2
C_3H_8				545°С						
20,0	0,0	0,0	1,0	1,5	2,2	2,8	3,8	4,8	6,0	—
0,0	3,5	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—
20,0	0,8	4,0	1,1	1,6	2,2	2,9	3,8	4,8	6,1	—
20,0	1,6	8,0	1,1	1,7	2,3	2,9	3,9	4,9	6,1	—
C_4H_{10}					560°С					
20,0	0,0	0,0	2,5	3,8	5,8	7,0	9,2	11,0	13,5	—
0,0	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—
20,0	0,8	4,0	2,5	3,9	5,9	7,0	9,3	11,2	13,6	—
20,0	1,4	7,0	2,5	3,9	6,0	7,0	9,2	11,2	13,6	—

давления, как это видно на рис. 10. Такое аномальное поведение тетраметилэтилена можно объяснить, предположив, что его распад происходит на стенках.

На рис. 11 показан распад постоянного количества тетраметилэтилена (3,8 *мм* рт. ст.) в среде азота при 578 ° С и переменном давлении смеси. Эти результаты также указывают на гетерогенный характер распада.

Приведенные данные показывают, что тетраметилэтилен является новым ингибитором крекинга углеводородов, и в то же время ускорителем или инициатором крекинга.

Объяснение полученным фактам можно дать на основе общей схемы, предложенной А. Д. Степуховичем, в которой учитывается двойная роль

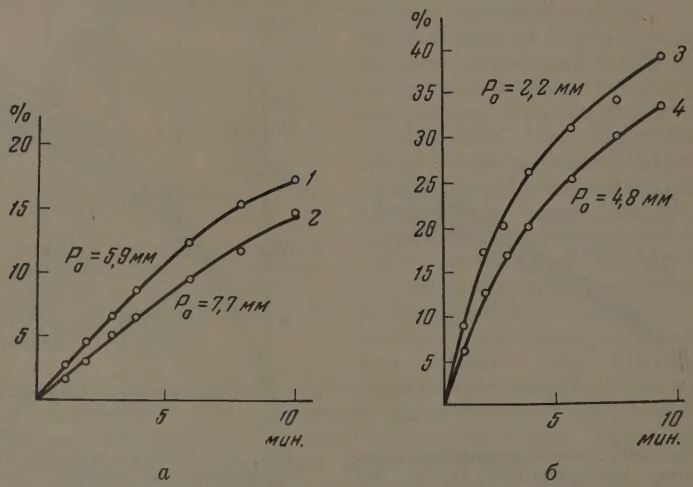


Рис. 10. Распад тетраметилэтилена: *1* — p_0=5,9 *мм* рт. ст. при 548° С; *2* — p_0 = 7,7 *мм* рт. ст. при 548° С; *3* — p_0 = 2,2 *мм* рт. ст. при 573° С и *4* — p_0 = 4,8 *мм* рт. ст. при 573° С

добавки и возможность гетерогенного зарождения цепей [8, 9]. Трудность количественной обработки подобной схемы, в отличие от случаев чистого инициирования [8, 10, 6], состоит в том, что необходимо учитывать собственную реакцию зарождения цепи, т. е. первичный распад молекулы углеводорода.

Следовательно, тетраметилэтилен в случае распада углеводородов может обладать двойственными функциями. С одной стороны, благодаря ослабленной С—Н связи в метильных группах, тетраметилэтилен должен легко вступать в реакции с Н- и CH_3-радикалами, в результате которых активные радикалы заменяются неактивными и развитие цепей затрудняется [2, 4]. В этих реакциях тетраметилэтилен ведет себя как типичный ингибитор.

Однако в чистом виде тормозящее действие тетраметилэтилена проявится лишь на тех углеводородах, которые распадаются с заметной скоростью в области температур, где сам тетраметилэтилен устойчив. При крекинге пентанов и гексанов тетраметилэтилен будет в основном действовать, по-видимому, только как ингибитор.

С другой стороны, в области температуры крекинга газообразных парафиновых углеводородов тетраметилэтилен может достаточно интенсивно распадаться, и является дополнительным донором активных радикалов, т. е. типичным инициатором. Ускоряющее действие тетраметилэтилена будет налагаться на тормозящее действие и ослаблять или совсем уничтожать его.

Journal Fizicheskoi Khimii 1957-08 31 8

Предположим, что тетраметилэтилен распадается гетерогенно через радикалы, согласно ранее приведенной реакции. Доводом в пользу гетерогенности реакции является увеличение скорости распада тетраметилэтилена с уменьшением концентрации азота, так как при этом облегчается диффузия молекул тетраметилэтилена к стенкам. Распад чистого тетраметилэтилена (рис. 11, 12) также указывает на гетерогенный характер его.

Для распада тетраметилэтилена можно постулировать следующую схему

$$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2 \rightleftarrows 2\dot{C}H_3 + CH_3\dot{C}=\dot{C}CH_3, \quad (1)$$

$$(CH_3\dot{C}=\dot{C}CH_3 \rightleftarrows CH_3C\equiv CCH_3, \quad (2)$$

$$\dot{C}H_3 + (CH_3)_2C=C(CH_3)_2 \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}H_2(CH_3)C=C(CH_3)_2, \quad (3)$$

$$CH_3 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат}. \quad (4)$$

Реакция (1) в качестве гомогенной является маловероятной, так как она потребовала бы большой энергии, но стенки могут сильно облегчить ее прохождение. Кроме того, предполагается, что распад происходит радикальным, но не цепным путем. Это в сущности является обычным допущением для распада олефинов в схемах Райса и А. В. Фроста [11, 12].

Возможность цепного распада олефинов, на которую указал В. В. Воеводский [13], заключающуюся в данном случае в перераспределении водорода между аллильным радикалом и молекулой тетраметилэтилена и приводящего к образованию алкильного радикала, здесь, по-видимому, мало вероятна.

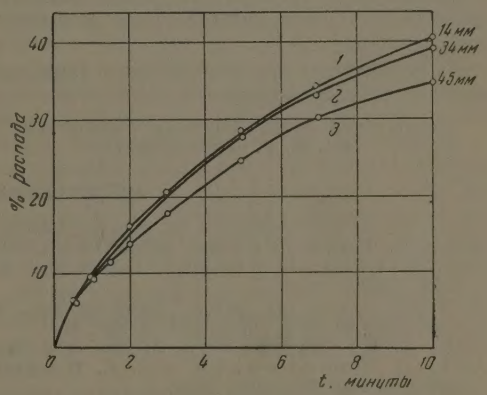


Рис. 11. Распад тетраметилэтилена в азоте (578° С). 1—p_0=3,8 *мм* рт. ст., $p_{смеси}$ =14 *мм* рт. ст.; 2 — p_0 = 3,8 *мм* рт. ст., $p_{смеси}$ = 34 *мм* рт. ст.; 3 — p_0 = 3,8 *мм* рт. ст., $p_{смеси}$ = 45 *мм* рт. ст.

Для распада углеводорода в присутствии тетраметилэтилена, на примере бутана, можно предложить общую схему, в которой обрыв цепей тетраметилэтиленом происходит гомогенно, а инициирование гетерогенно.

$$M_{угл} \rightarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2,$$

$$\dot{R}_2 \rightarrow M'_{непр} + \dot{R}_1,$$

$$M_{доб} \rightarrow 2\dot{R}_1 + \dot{R}_3,$$

$$\dot{R}_1 + M_{угл} \rightarrow R_1H + \dot{R}_4 \text{ или } \dot{R}_1 + M_{угл} \rightarrow R_1H + \dot{R}_5,$$

$$\dot{R}_5 \rightarrow M''_{непр} + \dot{R}_1,$$

$$\dot{R}_1 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат},$$

$$\dot{R}_1 + M_{доб} \rightarrow R_1H + \dot{R}_6,$$

$$\dot{R}_1 + M_{пред} \rightarrow R_1H + \dot{R}_7.$$

Эта схема в состоянии качественно объяснить наблюдаемые явления. Однако анализ возможных кинетических закономерностей мы дадим в следующей статье.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние добавок тетраметилэтилена (0,5—11%) на крекинг этана, пропана и бутанов при 522—590° С и давлении углеводородов 20 *мм* рт. ст.

2. Показано, что добавки тетраметилэтилена только при малых концентрациях (0,61 *мм*) и низких температурах тормозят распад углеводородов; с увеличением концентрации тетраметилэтилена и повышением температуры наблюдается только ускорение (пропан, бутан).

3. Изучен распад тетраметилэтилена при низких давлениях, температурах 548° и 573° С и показано, что скорость распада тетраметилэтилена уменьшается с увеличением начального давления.

4. Изучен распад тетраметилэтилена в азоте, результаты которого указывают на гетерогенный характер первичной реакции распада.

5. Показано, что тетраметилэтилен является новым игибитором и инициатором при крекинге углеводородов и, вероятно, может быть таковым в различных других органических превращениях.

6. Предложены схемы распада тетраметилэтилена и углеводородов в присутствии тетраметилэтилена, основывающиеся на представлении о двойной роли тетраметилэтилена и гетерогенности реакции его первичного распада.

7. Высказано предположение о радикальном, но не цепном характере распада тетраметилэтилена.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
8 V.III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гольданский, Успехи химии, **25**, 63, 1946.
2. А. Д. Степухович, ДАН, **89**, 5, 1953; **90**, 2, 1953.
3. J. Jach, F. J. Stubbs, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., 224 A 7, 283, 1954.
4. А. Д. Степухович, Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, 165, 1955, ИАН СССР, М.
5. А. Д. Степухович и В. В. Татаринцев, ДАН, **96**, 1049, 1954.
6. А. Д. Степухович и Е. Е. Никитин, ДАН, **105**, 997, 1955; Журн. физ. химии, **30**, 1291, 1956.
7. А. И. Динцес и А. В. Фрост, ДАН **7**, 510, 1934.
8. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, **30**, 556, 1956.
9. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, **28**, 2088, 1954.
10. А. Д. Степухович и Е. Г. Каплан, Журн. физ. химии, **30**, 928, 1956.
11. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Л., 1937.
12. А. В. Фрост, Успехи химии, **7**, 956, 1939.
13. В. В. Воеводский, ДАН, **94**, 909, 1954.

TETRAMETHYLETHYLENE — A NEW INHIBITOR AND INITIATOR FOR THE CRACKING OF PARAFFIN HYDROCARBONS

A. D. Stepukhovich*, *E. G. Kaplan* and *E. E. Nikitin *(Saratov)*

Summary

The effect of tetramethyletylene additions (0.5—11%) on the cracking of gaseous alkanes has been experimentally investigated at 522—590°C and 20 *mm* Hg hydrocarbon pressure. It has been shown that tetramethylethylene has a retarding effect at low concentrations and low temperatures and an initiating effect on rise in temperature and concentration. Tetramethylethylene is thus a new inhibitor and initiator of the cracking of hydrocarbons and evidently of other organic chain reactions.

The decomposition of pure tetramethylethylene at low pressures (2—8 *mm*) and temperatures 548 and 573°C as well as its decomposition in nitrogen has been studied. The study showed that the tetramethylethylene decomposition is of an heterogeneous character. To interpret the experimental data a mechanism has been proposed for the decomposition of hydrocarbons and tetramethylethylene mixtures and for the decomposition of the addition agent, based on the A. D. Stepukhovich hypothesis as to the double role of addition agents and the heterogeno-radical character of the tetramethylethylene decomposition.

SCANNED
Journal Fizicheskoi khimii 1957-08 31 8

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В УПРУГОСТИ ПАРА ВОДЫ И МЕТАНА

Г. Г. Девятых

Вычисление изотопного эффекта в упругости пара представляет значительный интерес, связанный с изучением зависимости термодинамических свойств вещества от строения его молекул. Тем не менее подобные вычисления проделаны только для свинца [1], водорода [2], неона [3], азота [4], гелия [5] и аргона [6]. Линдеманн [1], впервые вычисливший величину изотопного эффекта в упругости пара свинца в тройной точке, высказал предположение о существовании различия в упругости пара изотопных веществ. Экспериментально это было подтверждено Кеезомом и Ван-Дейком [7], которым удалось частично разделить ректификацией изотопы неона. Для всех указанных веществ, за исключением свинца, были получены результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом (для свинца опытных данных пока не имеется). Молекулы всех исследованных веществ являются либо одно-, либо двухатомными.

В настоящей работе сделана попытка вычисления изотопного эффекта для веществ с более сложными молекулами. Выбор метана и воды был вызван тем, что эти вещества дают наглядный пример влияния положения замещаемого атома на величину изотопного эффекта: замена водорода на дейтерий в молекуле воды вызывает гораздо больший изотопный эффект, чем замена кислорода O^{16} на тяжелый изотоп O^{18}. Замена изотопа C^{12} на изотоп C^{13} в молекуле метана вызывает изменение в упругости пара, противоположное тому, которое вызывает такая же по массе замена одного из водородов на дейтерий.

Следуя Линдеманну, вычисления проводились для системы кристалл — пар в тройной точке вещества. Формула для вычисления была получена, исходя из следующих соображений: условием равновесия компонента между этими фазами является равенство значений химического потенциала в газе ($\mu_г$) и в кристалле ($\mu_к$):

$$\mu_г = \mu_к. \tag{1}$$

Составляя два уравнения вида (1) для двух изотопных соединений и подставляя выражение μ через составляющие, обусловленные различными видами движения молекулы, получаем следующее выражение для отношения упругости пара изотопных веществ:

$$\ln \frac{p'}{p''} = \frac{\mu'_{реш.} - \mu''_{реш}}{RT} - \frac{\Delta\mu'_{колеб.} - \Delta\mu''_{колеб.}}{RT} - \frac{\mu'_{вращ.} - \mu''_{вращ.}}{RT} + \frac{3}{2} \ln \frac{m'}{m''}, \tag{2}$$

где p — упругость пара; $\mu_{реш.}$ — значение химического потенциала, обусловленное движением молекулы как целого в узле кристаллической решетки; $\mu_{вращ.}$ — значение химического потенциала в газовой фазе, обусловленное вращением молекулы; $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала, вызванное смещением основных частот молекулы при переходе ее из газовой фазы в конденсированную, и m — масса молекулы. Одним штрихом обозначены величины, относящиеся к легкой молекуле, двумя — к тяжелой.

Выражая $\mu_{реш.}$ через характеристическую температуру Дебая, а $\Delta\mu_{колеб.}$ через смещение основных частот колебаний молекулы, получаем

$$\ln\frac{P'}{p''} = \frac{3}{2}\ln\frac{m'}{m''} + \frac{9}{8}\,\frac{\theta'-\theta''}{T} - \left[F\left(\frac{\theta'}{T}\right) - F\left(\frac{\theta''}{T}\right)\right] + \ln\left(\frac{A'B'C'}{A''B''C''}\right)^{1/2} + \frac{\mu'_{вр.\ реш} - \mu''_{вр.\ реш}}{RT} - \frac{h}{2kT}\sum_i(\Delta\nu'_i - \Delta\nu''_i), \quad (3)$$

где θ — характеристическая температура Дебая; A, B, C — основные моменты инерции молекулы; $F\left(\frac{\theta}{T}\right)$ — свободная энергия компонента в конденсированной фазе; $\mu_{вр.\ реш}$ — составляющая химического потенциала, обусловленная заторможенным вращением или крутильным колебанием молекулы в узле кристаллической решетки; $\Delta\nu_i$ — изменение i-й частоты молекулы при переходе из газовой фазы в конденсированную.

В формуле (3) опущен член

$$-\sum_i \ln\frac{(1-e^{-n\nu''_i/kT})_{крист}}{(1-e^{-n\nu'_i/kT})_{газ}},$$

т. к. он значительно меньше

$$\frac{h}{2kT}\sum\Delta\nu'_i - \Delta\nu''_i.$$

Характеристическая температура Дебая для молекул с редким изотопом находилась из характеристической температуры для молекул с основным изотопом при помощи соотношения

$$\frac{\theta'}{\theta''} = \sqrt{\frac{m''}{m'}},$$

следующего из предположения о независимости сил ван-дер-Ваальса от изотопного состава молекул.

Метан. Значение θ принималось равным 96,1 град$^{-1}$ [8]. По данным Сюзерленда [9] в спектрах комбинационного рассеяния твердого метана удалось наблюдать лишь одну линию с частотой $\nu_1 = 2906$ *см*$^{-1}$, соответствующую линии в газе с частотой $\nu_1 = 2964$; ν_1 — частота полносимметричного валентного колебания молекулы метана. Изменение массы атома углерода не отражается на этой частоте, замена же водорода на дейтерий существенно сказывается. Изменение соответствующей частоты молекулы дейтеро-метана принималось прямо пропорциональным изменению ν_1 метана. Из изучения теплоемкости твердого метана можно сделать предположение о свободном вращении молекулы метана в узле кристаллической решетки [10].

Вода. Частота либрации молекулы воды принималась равной 477 *см*$^{-1}$ [11]; частота дебаевского колебания — равной 176 *см*$^{-1}$ [12]. Разности в смещениях частот нормальных колебаний молекул H_2O и D_2O при переходе из газа в жидкость $\Sigma_i\Delta\nu_i = 24$ *см*$^{-1}$ [13]. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с опытными значениями, как это видно из следующей таблицы:

Изотопные молекулы	Температура тройной точки, °К	$\frac{p'}{p''}$ (выч.)	$\frac{p'}{p''}$ (опыт)	Литературная ссылка
$C^{12}H_4 - C^{13}H_4$	90,5	1,0072	1,0048	[14]
			1, 011	[15]
$CH_4 - CD_4$	90,5	0,9958	0,9872	[16]
$H_2O - D_2O$	273,1	1,180	1, 255	[17]
$H_2O^{16} - H_2O^{18}$	273,1	1,012	1, 011	[18]

ВЫВОДЫ

Вычислена величина изотопного эффекта в упругости пара метана и воды при температуре тройной точки. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Горьковский государственный университет
Институт химии

Поступила
5. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Lindemann, Phil. Mag., 38, 173, 1919.
2. H. G. Urey, F. G. Brickwedde, C. M. Murphy, Phys. Rev., 40, 1, 1932.
3. W. H. Keesom, J. Haartjes, Physica, 2, 286, 1935.
4. J. Kirschenbaum, Journ. Chem. Phys., 10, 717, 1942.
5. De-Boor, B. S. Bloisse, Physica, 14, 149, 1948.
6. K. Clusius, H. Meyer, Helv. Chem. Acta, 36, 2045, 1953.
7. W. H. Keesom, Wan Dijk, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 34, 42, 1931.
8. Eizo Konda, Sci. Repts. Research Inst. Tohoku, Univ. ser. A, 1, 157, 1949; цитируется по chem. Abstr.
9. G. Sutherland, Proc. Roy. Soc., 141, 535, 1933.
10. K. Clusius, Zs. phys. Chem., 133, 41, 1929.
11. J. D. Bernal, G. Tamm, Nature, 135, 229, 1935.
12. M. Magat, Trans. Farad. Soc., 33, 114, 1937.
13. P. S. Cross, J. Burnham, F. A. Leighton, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1134, 1937.
14. W. Groth, H. Ihle, A. Murenholf, Z. Naturforsch, 9, 805, 1954.
15. Г. Г. Девятых, А. Д. Зорин, Журн. физ. хим., 30, 1133, 1956.
16. G. Armstrong, F. Brickwedde, R. Scott, J. chem. Phys., 21 1293, 1953.
17. И. Киршенбаум, Тяжелая вода, ИЛ, 1953 г., стр. 25.
18. Н. Н. Жаворонков, О. В. Уваров, Н. Н. Севрюгова, Применение меченых атомов в аналитической химии, Сборник, Изд. АН СССР, Москва, 1955 г., стр. 223.

CALCULATION OF THE ISOTOPIC EFFECT IN THE VAPOR PRESSURE OF WATER AND METHANE

G. G. Devyatykh (Gorky)

Summary

The magnitude of the isotopic effect in the vapor pressure of methane and water has been calculated for the triple point. A comparison has been made with the experimental data.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ АЗОТА НА ТЕРМИЧЕСКИ ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ СИЛИКАГЕЛЕЙ И АЛЮМОГЕЛЕЙ

К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова и Е. А. Сысоев

Исследования изотерм адсорбции паров азота при температуре его кипения широко применяются в последнее время для определения величин удельной поверхности, а также структуры различных по своей природе дисперсных тел. Во многих случаях природа поверхности адсорбента оказывает значительное влияние на величину и энергию адсорбции, а также, по-видимому, и на величину посадочной площадки адсорбируемой молекулы [1, 2]. Как было показано в работах [3—5], энергетические свойства единицы поверхности силикагелей по отношению к адсорбции воды и нормальных спиртов различны и резко изменяются при термической дегидратации их поверхности. Поэтому представлялось интересным изучить влияние изменения химической природы поверхности адсорбента на адсорбцию неполярных молекул азота.

При сравнении изотерм адсорбции одних и тех же веществ на разных адсорбентах, для исключения из рассмотрения различия в величинах удельной поверхности, полученные экспериментальные данные можно выражать либо в величинах степени заполнения поверхности $\theta = a/a_m$, либо в величинах адсорбции, отнесенных к единице поверхности. При условии, что посадочная площадка молекулы адсорбируемого вещества остается для различных адсорбентов неизменной, оба способа эквивалентны. В случае азота посадочная площадка молекулы в плотном мономолекулярном слое принимается обычно равной 16,2 Å². Такое сопоставление отнесенных к единице поверхности изотерм адсорбции паров азота на образцах кремнезема, алюмосиликагеля и сернокислом барии было проведено в работе [6].

В настоящей работе мы провели исследования адсорбции паров азота для крайних членов в ряду алюмосиликатов: чистого алюмогеля и чистого силикагеля. Кроме того, для выяснения вопроса о влиянии на адсорбцию паров азота изменений химической природы поверхности каждого из исследуемых адсорбентов мы произвели сопоставление серии измеренных нами изотерм адсорбции паров азота для ряда термически дегидратированных образцов силикагеля и алюмогеля.

Поскольку процессы изменения структуры силикагелей при прокаливании достаточно полно исследованы в работах [7—10], мы ограничились измерениями адсорбции только в мономолекулярной области ($\theta = 0{,}5$—$1{,}5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты и их подготовка. В качестве адсорбентов в настоящей работе использовались: препарат высокодисперсного кремнезема, полученного путем сжигания этилового эфира ортокремневой кислоты (так называемая белая сажа); четыре образца силикагелей и один образец алюмогеля*. Один из примененных силикагелей — образец К-2 был получен гидролизом $SiCl_4$ [4], остальные: КСК-1, КСК-2 и КСК-3 представляли собой технические силикагели, которые подвергались нами предварительной очистке. Последняя производилась путем многократного кипяче-

* Образец алюмогеля был любезно предоставлен нам К. В. Топчиевой.

ния силикагелей в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте до отрицательной реакции на ион железа с последующей отмывкой от соляной кислоты и сушкой при 120°С. Сухие образцы обрабатывались при 200° парами азотной кислоты с целью окисления возможных примесей органических веществ, после чего силикагели снова несколько раз промывались горячей соляной кислотой, затем бидестиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушились при 120°С.

Алюмогель перед опытами подвергался многократному промыванию бидестиллированной водой и также сушился при 120°. Все исследуемые образцы гелей измельчались в ступке и отсеивались на ситах. Для работы использовались фракции на сите 900 *отв/см²*. Порошки промывались несколько раз бидестиллированной водой с целью полного удаления оставшихся пылевидных частиц и сушились при 120°. Образец белой сажи предварительно несколько спрессовывался, чтобы избежать возможного загрязнения вакуумной установки тонкими частицами этого вещества при откачке.

Все образцы перед опытами непрерывно прокаливались в течение 24 час. в муфельной печи при заданной температуре. Температура печи поддерживалась постоянной с помощью автоматического потенциометра с точностью ± 2°. Отдельные порции из полученных таким образом образцов откачивались при 300°С до высокого вакуума и использовались как для определения структурной воды, так и для измерений адсорбции паров азота. Определение структурной воды производилось путем прокаливания навесок гелей в платиновых тиглях при 1250°С до постоянного веса. Потеря в весе при прокаливании принималась равной содержанию структурной воды в образце. Для расчета использовались средние значения из 2—3 определений.

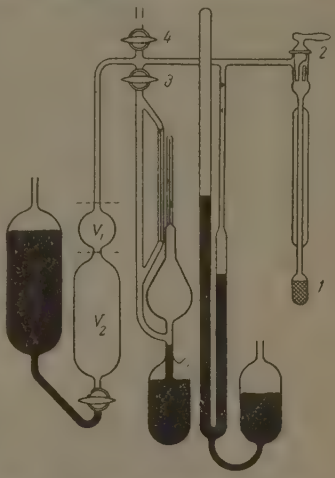


Рис. 1. Схема измерительной части установки для исследования адсорбции паров азота

Измерение адсорбции. Измерения адсорбции азота проводились объемным методом на установке, схема которой приведена на рис. 1. Навеска исследуемого адсорбента помещалась в ампулу *1*, которая при откачке адсорбента погружалась в печь при температуре 300°С, а на время измерений — в сосуд Дьюара с жидком азотом. Откачка адсорбента и впуск азота в установку производились через кран *4*. Заготовительная часть, которая сообщается с ампулой *1* краном *2*, состоит из трубки и соединенных с ней емкостей: U-образного манометра, манометра Мак-Леода и газовой бюретки. Объемы V_1 и V_2 газовой бюретки предварительно были откалиброваны ртутью. Объем заготовительной части определялся по этим известным объемам многократной калибровкой азотом при комнатной температуре и был равен 20 *см³*. В случае надобности калиброванная емкость манометра Мак-Леода могла подключаться к заготовительной части для увеличения ее общего объема при адсорбции азота большими порциями. Количества адсорбированного азота рассчитывались по известному объему заготовительной части и давлению в ней азота, которое измерялось в интервале 0,001—3 *мм* рт. ст. двухступенчатым манометром Мак-Леода, а выше — U-образным манометром. В последнем случае измерения проводились с помощью катетометра с точностью 0,01 *мм* рт. ст. Вся заготовительная часть, включая кран 2, помещалась в воздушный термостат, в котором поддерживалась постоянная температура с точностью ± 0,05°С.

Максимальная погрешность измерений адсорбции составляла 1—2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было исследовано 19 изотерм адсорбции, причем для каждого образца производились две независимые серии измерений, после каждой из которых образец подвергался откачке при температуре 300°. Расхождение результатов измерений в обеих сериях не превышало 2%.

На рис. 2 представлены соответствующие изотермы адсорбции паров азота на образцах белой сажи, исходных силикагелей, термически дегидратированных силикагелей и термически дегидратированных алюмогелей.

Для получения из этих данных величин удельной поверхности мы использовали уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера. На рис. 3, *а* представлена зависимость вычисленных величин удельной поверхности от температуры прокаливания для всех исследо-

ванных нами образцов силикагелей и алюмогеля. Как следует из этого рисунка, наименьшей термической устойчивостью обладает силикагель К-2 с наибольшей величиной удельной поверхности и сравнительно тонкими порами. Для силикагелей же КСК-1 и КСК-2, с меньшими удель-

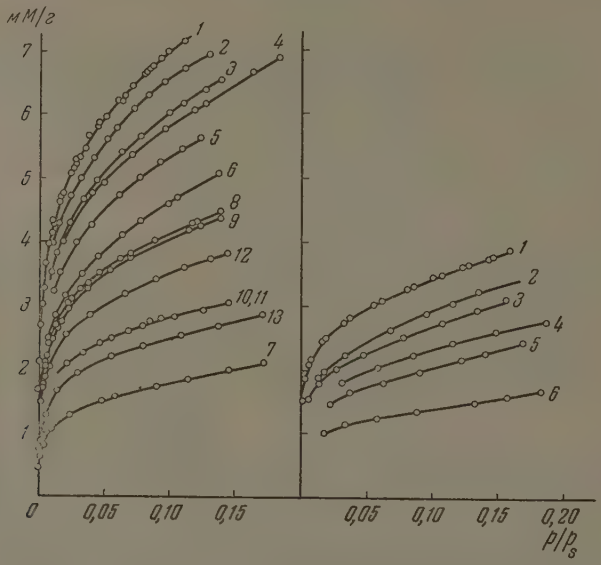


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров азота на силикагелях и алюмогеле, прокаленных при различных температурах. Слева силикагели К-2: *1*—300°, *2* — 400°, *3* — 500°, *4* — 600°, *5*—700°, *6* — 800°, *7* — 900; КСК-2, *8* —300°, *9*—700°;КСК-1, *10* — 300°, *11* — 500°, *12* — КСК-3 (300°), *13* — белая сажа (300°). Справа алюмогель *1* — 300°, *2* — 500°, *3* — 600°, *4* — 700°, *5* — 800°, *6* — 900°

ными поверхностями и более крупными порами, структура их сохраняется неизменной вплоть до 500 и 700° С, что находится в соответствии с литературными данными [9, 10].

Структурные характеристики исходных силикагелей, откачанных при 300° С, приведены в таблице.

Структурные характеристики исходных силикагелей

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Общий объем пор, $см^3/г$	Наиболее вероятный эффективный диаметр пор*, А
К-2	695	0,72	44
КСК-1	275	0,46	65
КСК-2	400	0,74	60
КСК-3	340	—	—

* Эффективные диаметры пор оценивались по десорбционной ветви изотермы адсорбции паров воды с поправкой на толщину адсорбированного слоя.

Необходимо отметить, что структура силикагелей при прокаливании меняется таким образом, что в результате уменьшается лишь общий объем пор, размеры же пор при этом практически не меняются [7, 8].

Алюмогель, согласно нашим данным, сравнительно мало термически стоек, его поверхность при прокаливании непрерывно уменьшается.

Помимо изменения структуры, при термической обработке меняется также и степень гидратации поверхности силикагелей и алюмогеля. На рис. 3,*б* представлено содержание структурной воды, отнесенное к единице поверхности гелей, как функция температуры их прокаливания. Как следует из этого рисунка, с увеличением температуры прокаливания содержание структурной воды, т. е. степень гидратации поверхности силикагелей и алюмогеля, падает, при этом, как было показано в работах [3—5], одновременно резко меняются адсорбционные свойства таких

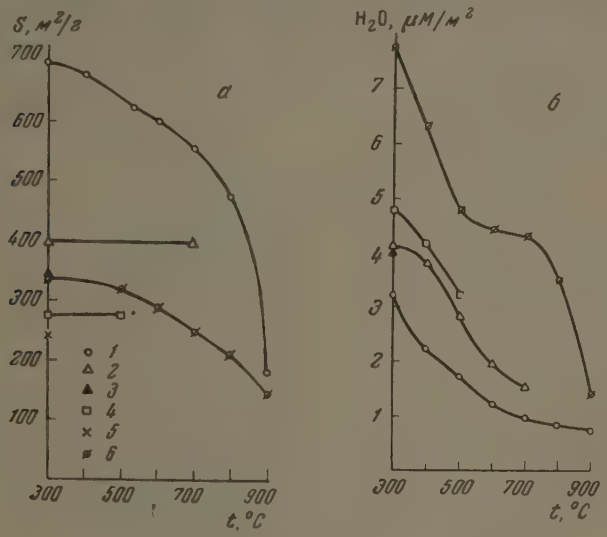


Рис. 3. *а* — величины удельной поверхности и *б* — содержание структурной воды на 1 $м^2$ поверхности для образцов силикагелей и алюмогеля в зависимости от температуры их прокаливания. Силикагели: *1* — К-2, *2* — КСК-2, *3* — КСК-3, *4* — КСК-1, *5* — белая сажа, *6* — алюмогель

поверхностей по отношению к целому ряду различных веществ (вода, спирты, фенол и т. д.).

На рис. 4,*а* приведены изотермы адсорбции паров азота, отнесенные к единице поверхности, на исходных образцах кремнезема, причем, как видно из рисунка, соответствующие точки ложатся в пределах 5% на одну кривую. Таким образом, различные образцы силикагелей различной степени гидратации дают практически совпадающие между собой, приведенные к единице поверхности, изотермы адсорбции паров азота. Изотермы азота на термически дегидратированных образцах силикагеля и алюмогеля приведены соответственно на рис. 4,*б* и 4,*в* *. Совпадение изотерм для образцов с различной степенью гидратации поверхности показывает, что природа поверхности изученных образцов кремнезема и алюмогеля не оказывает существенного влияния на величины адсорбции молекул азота. Больше того, наложение всех кривых (рис. 4 *а*, *б*, *в*) друг на друга (рис. 5) показывает, что в пределах 5% все приведенные к единице поверхности изотермы адсорбции для образцов различных кремнеземов и

* Для того чтобы не перегружать чертеж большим количеством экспериментальных точек, на рис. 4, *б* и 4, *в* нанесены не все данные, приведенные на рис. 2.

алюмогеля, подвергнутых разным режимам термической обработки, также практически совпадают.

Это свидетельствует о малой зависимости адсорбции от природы поверхности, а следовательно, и энергетических свойств единицы поверхности исследуемых адсорбентов по отношению к неполярным молекулам азота. На это указывают также и непосредственные измерения теплот смачивания некоторых адсорбентов жидким азотом, которые остаются практически одинаковы для столь различных по своей природе веществ, как силикагель, алюмогель и окись магния, с одной стороны, и с другой — гидрофобная сажа (графон) [11]. Кроме того, в случае углеродных адсорбентов, рассчитанные из данных по дифференциальным теплотам адсорбции паров азота и аргона теплоты смачивания [12] также мало отличаются для двух различающихся по своей природе поверхностей саж (графон и сферон), адсорбция воды на которых имеет резко различный характер. Произведенные в работе [13] сопоставления приведенных к единице поверхности изотерм адсорбции паров азота на саже сферон-6 и на крупнопористом силикагеле в мономолекулярной области показывают, что имеющиеся в этом случае расхождения не превышают таковых для абсолютных изотерм адсорбции паров азота на силикагеле и алюмосиликагеле [6].

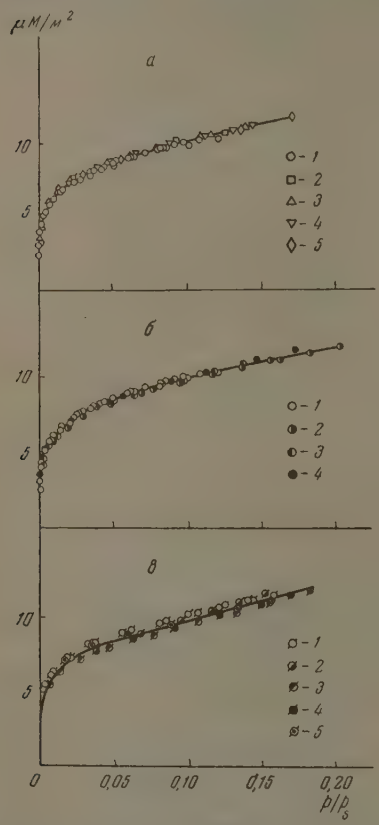


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров азота, отнесенные к единице поверхности: *а* — силикагелей *1* — К-2, *2* — КСК-2, *3*—КСК-1, *4* — КСК-3, *5* — белой сажи, прокаленных при 300°; *б*—силикагеля К-2, прокаленного при *1* — 300°, *2* — 600°, *3* — 800°, *4* — 900°; *в*—алюмогеля, прокаленного при *1* — 300°, *2* — 500°, *3* — 600°, *4* — 800° и *5* — 900°.

Таким образом все указанные выше данные свидетельствуют о том, что изменение природы поверхности адсорбентов, даже в случае перехода от гидрофильных тел к гидрофобным, не оказывает существенного влияния на адсорбцию и энергию адсорбции азота, в то время как при адсорбции полярных веществ в этих случаях наблюдается резкое различие и во многих случаях качественное изменение адсорбционных свойств, например в случае адсорбции воды на углеродных адсорбентах [14]. Эта зависимость, однако, становится малой при использовании для определения величин теплот смачивания или адсорбции некоторых насыщенных углеводородов, например гексана или гептана [5, 12]. Следует отметить, что для определения величин удельных поверхностей пористых адсорбентов применение этих веществ ограничено большими по сравнению с азотом размерами их молекул, поэтому эффекты, вызванные влиянием пористой структуры адсорбента, когда размеры пор становятся уже соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул, будут сказываться при значительно больших размерах пор, чем в случае азота.

Вопрос о возмущающем влиянии сужения пор на адсорбцию паров азота изучался в работе [15]. В этой работе было отмечено отступление от афинности абсолютной изотермы, полученной для одного особо тонкопористого образца силикагеля С-337, диаметр пор которого, определенный из изотермы адсорбции воды, равнялся 22 Å, а вычисленная из изотермы адсорбции азота величина удельной поверхности по БЭТ составляла 527 $м^2/г$. Для другого, столь же тонкопористого силикагеля с такими же размерами пор (диаметр пор равен 20 Å), в работе [16], выполненной в той же лаборатории, соответствующего эффекта не было обнаружено, причина такого несоответствия авторами не рассматривалась. Таким образом нижний предел размеров пор, при котором наступает уже заметное искажение изотермы, еще нельзя считать установленным.

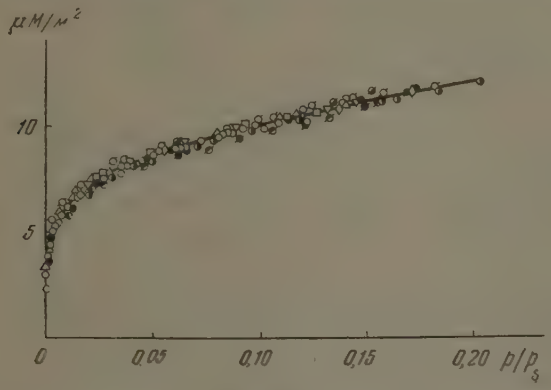


Рис. 5. Результат совмещения изотерм, приведенных на рис. 4

В нашем случае наиболее тонкопористый образец силикагеля К-2 обладал более крупными порами (см. таблицу), чем силикагели, исследованные в работах [15, 16]. Изотерма адсорбции паров азота на нем оказалась афинной изотерме, полученной на других еще более крупнопористых образцах.

Сопоставление полученной нами изотермы адсорбции паров азота, приведенной к единице поверхности (рис. 5), с имеющимися литературными данными по адсорбции паров азота на силикагелях и алюмосиликатах показало, что в пределах 5% на нашу кривую хорошо ложатся результаты измерений, проведенных на термически дигидратированных силикагелях [7, 8], на различных силикагелях и алюмосиликатах [6, 17, 18], а также данные по адсорбции азота на TiO_2 [16]. Следует отметить, что за исключением работ [6, 18], где результаты измерений приведены в виде таблиц, остальные соответствующие данные были получены нами из графиков и поэтому не отличались большой точностью.

Таким образом хорошее совпадение полученных в разных лабораториях и на различных установках данных по адсорбции паров азота на адсорбентах с различной природой поверхности указывает на малую зависимость результатов измерений от природы поверхности и свидетельствует о надежности и сравнимости полученных на основании этих измерений величин удельных поверхностей различных адсорбентов за исключением, по-видимому, весьма тонкопористых образцов.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Б. В. Ильину за постоянный интерес к этой работе.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изотермы адсорбции паров азота 19 различных образцов силикагеля и алюмогеля с различной степенью гидратации поверхности.

2. Сравнение приведенных к единице поверхности изотерм адсорбции для всех этих образцов показывает, что они совпадают в пределах 5%. Это свидетельствует о малом влиянии на величину адсорбции азота изменений природы адсорбирующей поверхности в изученном интервале заполнений.

3. Хорошее согласие между приведенными к единице поверхности изотермами адсорбции паров азота на различных силикагелях, алюмогелях и алюмосиликатах позволяет использовать низкотемпературную адсорбцию азота как стандартный метод определения удельной поверхности.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 12. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. W. Sing, J. D. Madeley, Journ. Appl. Chem., 3, 549, 1953.
2. В. А. Дзисько и В. Н. Краснопольская, Журн. физ. химии, 26, 1841, 1952.
3. А. В. Киселев, К. Г. Красильников и Л. Н. Соболева, ДАН, 94, 85, 1954.
4. М. М. Егоров, К. Г. Красильников и Е. А. Сысоев, ДАН, 108, 103, 1956.
5. Г. И. Александрова, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, В. В. Мурина и Е. А. Сысоев, ДАН, 108, 283, 1956.
6. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277, 1952.
7. R. A. van Norstrand, W. E. Kreger, H. E. Ries, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 621, 1951.
8. J. Bastick, Bull. Soc. chim. France, 437, 1953.
9. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева и Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649, 1948.
10. O. A. Milligan, H. H. Rachford, Journ. Phys. Coll.Chem., 51, 333, 1947.
11. J. J. Chessick, G. J. Joung, A. C. Zettelmoyer, Trans. Farad. Soc., 50, 587, 1954.
12. G. Kraus, Journ. Phys. Chem., 59, 343, 1955.
13. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, 92, 361, 1953.
14. C. Pierce, R. N. Smith, I. W. Wiley a. H. Cordes, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 4551, 1951.
15. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, 94 915, 1954.
16. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А Лихачева, ДАН, 77, 77, 1951.
17. H. E. Ries, M. F. Johnson, I. S. Melik, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 638, 1949.
18. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, Журн. физ. химии, 22, 710, 1951.

THE LOW TEMPERATURE ADSORPTION OF NITROGEN ON THERMALLY DEHYDRATED SILICAGEL AND ALUMOGEL SPECIMENS

K. G. Krasil'nikov, V. F. Kiselev, N. V. Kapitonova and *E. A. Sysoev*
(Moscow)

Summary

In this study the adsorption isotherms of nitrogen vapors have been investigated on 19 different silica- and alumogel specimens for which the degree of surface dehydration ad been preliminarily determined. A comparison of the isotherms for all specimens showed that they coincide within the limits ± 5%. This is evidence of the littl effect the change in the nature of the adsorbing surface has on the value of the nitroge adsorption. The good agreement between the nitrogen isotherms calculated on a uni surface basis for different silica- and alumogels permits the low temperature adsorption of nitrogen to be used as a standard method for determining specific surface areas

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ПРОБОЕ ГАЗОВ

А. А. Воробьев и А. Ф. Калганов

В основе явления электрического пробоя газообразных диэлектриков лежит процесс ударной ионизации частиц газа электронами. Несмотря на обилие экспериментальных данных, еще нет достаточно разработанной теории пробоя газов. Существующие теории в большинстве своем даются применительно к одноатомным газам при малых давлениях и рассматривают какой-либо из факторов, влияющих на процесс ударной ионизации (длина свободного пробега электрона, степень ионизации газа и др.). Влияние химической структуры газа на пробой в этих теориях не учитывается. Между тем, данные о существовании связи между электрической прочностью и физико-химическими свойствами газов получены еще со времен Фарадея. В дальнейшем было показано, что для газов, молекулы которых имеют одинаковое число атомов, электрическая прочность в среднем пропорциональна молекулярному весу [1].

Г. М. Коваленко [2] получил возрастающую зависимость пробивного напряжения некоторых двухатомных газов с увеличением критической температуры и расстояния между ядрами атомов в молекуле. Б.М. Гохберг и Э. Я. Зандберг [3] получили возрастающую зависимость электрической прочности газов от молекулярной рефракции.

В последнее время предпринимаются попытки систематизировать имеющийся опытный и теоретический материал и найти обобщенную характеристику условия пробоя газа. При этом исходят из положений, развитых в теориях пробоя твердых диэлектриков, и распространяют их на газообразные или жидкие диэлектрики [4, 5]. Согласно этим представлениям, поведение диэлектрика определяется условиями, в которых происходит накопление энергии электронами при их ускорении в электрическом поле. Пробой наступает тогда, когда энергия, теряемая электронами, больше или равна энергии, получаемой ими от поля. Электрическая прочность, таким образом, становится в зависимость от величины энергии, затрачиваемой на пробой. Последняя, в свою очередь, зависит от физико-химических свойств диэлектрика.

С этой точки зрения важное значение приобретают работы Б. М. Гохберга [6, 7], в которых показано, что пробой газов наступает в условиях, когда достигается определенное значение коэффициента объемной ионизации α, примерно одинаковое для различных газов. Это означает, что необходимая для пробоя степень ионизации газа достигается при меньшей напряженности поля в случае малых потерь энергии и при большей напряженности — в случае бо́льших потерь энергии.

Камилли и Плами [4] сделали попытку классифицировать возможные механизмы, приводящие к поглощению энергии электрического поля в объеме газа, и дать общее уравнение баланса энергии применительно к газам, содержащим фтор. Ввиду того что не все величины, входящие в это уравнение, известны, авторы ограничились качественным рассмотрением вопроса, считая, что причинами, вызывающими упрочнение газа, является связь между молекулами, между атомами в молекуле и электронами в атоме.

Кроме того, к поглощению энергии в газе приводят: тепловое, поступательное и вращательное движения молекул; колебания атомов в молекуле; колебания и возбуждение электронов в атомах; реакция наведенных и постоянных диполей; поглощение электронов молекулами; химическая реакция после захвата электронов и других ионизационных процессов; сжатие или электрострикция.

Отрицательные силы — силы отталкивания между молекулами, атомами и электронами, а также силы инерции атомов и молекул — вызывают уменьшение перечисленных выше положительных сил в объеме газа.

Энергия теплового и поступательного движений частиц газа при комнатной температуре составляет ~0,005 eV на молекулу. Энергия колебательного движения меньше 1 eV на молекулу. Наиболее сильными поглотителями энергии являются электроны (от 1 eV до потенциала иони-

зации). Однако таким путем едва ли можно придти к энергетической характеристике пробоя газа.

Во-первых, расчет сил проводился на одну молекулу, тогда как ясно, что не все молекулы будут участвовать во всех процессах. Приведем пример. При нормальных условиях для воздуха $\alpha/p = 0{,}0215$ (*см. мм* рт. ст.)$^{-1}$. Отсюда $\alpha = 0{,}0215\ p = 0{,}0215 \cdot 760 = 16{,}34\ см^{-1}$, т. е. в воздухе на пути в 1 *см* при напряженности поля $E = 31{,}5$ kV/*см* происходит 16,34 ионизирующих столкновений. Энергия, затрачиваемая на один акт ионизации, составляет величину

$$W = \frac{E}{\alpha} = \frac{31500\ \mathrm{V}/см}{16{,}34\ см} = 1927\ \mathrm{eV}.$$

Из этого числа на энергию ионизации приходится всего около 15 eV. Большая часть энергии поглощается в объеме газа на пути ускорения электрона.

Во-вторых, не все положительные силы, существующие в газе, вызывают упрочнение его. Доказательством этому служит следующее. Мы сопоставили электрическую прочность семи групп газов [1—4, 6—8]

$$Cl_2,\ Br_2,\ J_2;\ HCl,\ HBr,\ HJ;\ CH_3Cl,\ CH_3Br,\ CH_3J;\ C_2H_5Cl,\ C_2H_5Br,$$

$$C_2H_5J;\ C_5H_{12},\ C_6H_{14};\ CF_4,\ CClF_3,\ CCl_2F_2,\ CCl_3F;\ CF_4,\ C_2F_6,\ C_3F_8,\ C_4F_{10},\ C_5F_{12}$$

молекулярным весом M, плотностью ρ, термодинамическим (изобарным) потенциалом Δz, дипольным моментом μ, средней поляризуемостью α, энергией диссоциации молекул D, ионизационным потенциалом U_i, обратной величиной расстояния между ядрами атомов в молекуле $1/r$, диаметром молекул d, молекулярной рефракцией P, критической температурой $T_{кр}$, коэффициентами уравнения ван-дер-Ваальса a и b, молярной теплоемкостью C_p, температурами плавления $T_{пл.}$ и кипения $T_{кип.}$, теплотами плавления $Q_{пл.}$ и испарения $Q_{исп.}$ соответственно твердой и жидкой фазы (см. таблицу).

Как видно из таблицы, для всех групп газов большему значению электрической прочности соответствуют бо́льшие значения тех характеристик, которые определяют межмолекулярные силы связи в газе (плотность, поляризуемость и др.). Наоборот, большему значению характеристик, определяющих внутримолекулярные силы связи (термодинамический потенциал*, энергия диссоциации и др.), соответствует меньшее значение электрической прочности газа.

По-видимому, при пробе газов на величину потерь энергии определяющее влияние оказывают силы межмолекулярного взаимодействия, являющиеся электрическими силами, и что увеличение таких положительных сил в газе, как внутримолекулярные, не ведет к упрочнению газа.

С этой точки зрения хорошо объясняется и увеличение электрической прочности газа с давлением. При изменении давления изменяются только силы межмолекулярного взаимодействия, тогда как силы внутримолекулярного взаимодействия остаются неизменными. Зависимость электрической прочности от плотности (давления) вытекает из соотношения [9] $W = C\rho^2$, где W — энергия межмолекулярного взаимодействия, C — коэффициент, ρ — плотность газа.

Отклонение от закона Пашена при больших давлениях связано с тем, что коэффициент C не является постоянным. Он включает в себя коэффициенты уравнения ван-дер-Ваальса a и b, которые на самом деле не являются постоянными, а уменьшаются с увеличением плотности газа. Кроме того, формула $W = C\rho^2$ учитывает только притяжение молекул,

* Чем более отрицательна величина термодинамического потенциала Δz, тем более устойчиво химическое соединение.

Газ	$E^*_{газ}/E_{возд}$	M	$\rho\cdot10^3$, $\frac{г}{см^3}$	ΔZ^0_{298}, $\frac{ккал}{моль}$	D, eV молек.	U_i, eV	$\mu\cdot10^{18}$, $\frac{дин^{1/2}}{см^2}$	$\frac{1}{T}\cdot10^{-8}$, $см^{-1}$	$d\cdot10^8$, $см$	$\alpha\cdot10^{24}$, $см^3$	P, $см^3$	T_K, °K	Ур-ние ван-дер-Ваальса** $a\cdot10^6$	Ур-ние ван-дер-Ваальса** $b\cdot10^6$	Молярная теплоемкость t, °C	Молярная теплоемкость Cp, $\frac{ккал}{моль\,°C}$	Плавление $T_{пл}$ °C	Плавление $Q_{пл}$, $\frac{ккал}{моль}$	Испарение $T_{кип}$, °C	Испарение $Q_{исп}$, $\frac{ккал}{моль}$
Cl_2	1,78	70,91	3,220	0	2,476	13,2	0	0,51	—	46,1	—	417,1	129,4	25,0	25	8,08	—102,0	1,53	—34,1	4,88
Br_2	1,98	159,83	5,870	0	1,971	12,8	0	0,44	—	67,0	—	575,1	—	—	25	8,50	—7,3	2,58	58,8	7,42
J_2	3	253,84	—	0	1,540	10,2	0	0,38	—	125,7	—	826,1	—	—	25	13,07	—114,0	3,74	183,0	10,39
HCl	1,57	36,47	1,268	22,77	4,430	13,8	1,03	0,78	3,89	26,3	7,8	325,4	73,1	182,2	25	6,95	—112,0	0,476	—83,7	3,86
HBr	2,32	80,92	2,819	—12,72	3,780	13,2	0,79	0,7	4,17	—36,0	9,1	364,2	88,7	197,8	0	6,64	—88,5	0,575	—67,0	4,21
HJ	3,35	127,93	4,478	0,33	3,100	12,8	0,38	0,63	4,5	54,8	13,9	423,9	—	—	21-100	7,04	—50,8	0,686	—35,0	4,73
CH_3Cl	0,91	50,49	2,310	—14,0	—	—	1,86	—	—	45,6	13,6	416,3	148	289,4	0	9,3	—97,7	—	—24	4,89
CH_3Br	1,18	94,95	—	—6,2	—	—	1,78	—	—	55,5	15,4	467,2	—	—	—	—	93,0	—	4,5	—
CH_3J	2,90	141,95		5,3	—	—	1,59		—	—	20,2	528,2	—	—	—	—	—64,4	—	42,4	—
C_2H_5Cl	1,23	64,52	—	—	—	—	2,05	—		64,0	19,3	460,4	217,4	386,2	4	26,6	—138,7	—	12,2	5,95
C_2H_5Br	1,81	108,98		—	—	—	2,12	—	—	—	21,5	503,9	—		25	21,0	—119,0	1,40	38,4	6,59
C_2H_5J	2,95	155,98	—	—	—	—	1,93	—	—	—	25,7	—	—	—	—	—	—108,5	—	72,4	7,66
C_5H_{12}	1,65	72,14	3,457	—1,96	—	—	0	—	—		34,14	470,4	378,8	651,6	250	23,61	—131,5	2,0	36,3	6,16
C_6H_{14}	2,09	86,17		0,05	—		0	—	—	—	40,13	507,9	492,8	785,0	250	27,71	—94,3	3,01	69,0	7,71
CF_4***	1,10	88,01	3,61	—		—	0	—	—	—		225,8	—	—	—	—	—184,0		128	
$CClF_3$	1,40	104,5	4,29	—	—			—		—		301,9	—	—	—		—181,0		—81,5	102
CCl_2F_2	2,56	120,92	4,96		—	—			—	—	—	387,1			—	16,81	158,0	—	29,8	
CCl_3F	4,47	137,38	6,15		—	—				—	—	471,1	—	—		—	111,0		23,8	—
CF_4**	1,10	88,01	3,61	—	—	—	—	—	—	—	—	225,8	—		—	—	—184,0		128	—
C_2F_6	1,80	138,02	5,66	—	—	—					—	297,4	—	—	—	—	—101,0		—78	
C_3F_8	2,00	188,0	7,71	—							—	343,6	—	—	—	—	—160,0	—	37	
C_4F_{10}	2,50	238,0	9,75	—	—	—	—	—	—	—	—	386,1	—	—	—	—	—80,0		2,5	
C_5F_{12}	2,80	288,0	11,80	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—215,5		+29,3	

* Электрическая прочность газов в относительных единицах.

** Константы a и b вычислены для объема, занимаемого $\frac{1}{22416}$ моля при давлении в 1 *атм* и 0° С.

*** Для этой группы газов физико-химические данные взяты из работы [4].

а при больших плотностях (давлениях) начинают сказываться силы отталкивания, уменьшающие суммарную энергию взаимодействия. Это должно уменьшать рост энергии межмолекулярного взаимодействия в газе с увеличением его плотности.

Связь между энергией межмолекулярного взаимодействия и электрической прочностью обнаруживается также в независимости электрической прочности от температуры при одинаковой плотности обеих фаз. Отмеченные явления хорошо показаны на примере углекислоты [10]. Наоборот, изменение температуры свободного газа вызывает изменение его плотности и электрической прочности [11].

Аналогичная связь электрической прочности и энергии межмолекулярного взаимодействия обнаружена и для жидких диэлектриков [12, 13].

ВЫВОДЫ

Показано, что электрическая прочность рассмотренных групп газов растет с увеличением характеристик, определяющих межмолекулярные силы связи в газах (плотность, поляризация и др.), и уменьшается с увеличением характеристик, определяющих внутримолекулярные силы связи (термодинамический потенциал, энергия диссоциации и др.). По-видимому, в общем энергетическом балансе, характеризующем процесс пробоя в целом, основная роль принадлежит процессам, протекающим с меньшим энергетическим эффектом, таким, как разрушение межмолекулярных связей.

Политехнический институт
Томск

Поступила
21. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бонч-Бруевич, М. В. Гликина и Б. М. Гохберг, Журн. эксп. теор. физики, **10**, 171, 1940.
2. Г. М. Коваленко, Журн. техн. физики, **10**, 1014, 1940.
3. Б. М. Гохберг и Э. Я. Зандберг, Журн. техн. физики, **12**, 65, 1942.
4. G. Camilli a. R. E. Plump, Tr. AIEE, part I, **72**, 93, 1953.
5. И. Е. Балыгин, Электричество, **1**, 89, 1954.
6. Б. М. Гохберг и Э. Я. Зандберг, ДАН, **53**, 515, 1946.
7. Б. М. Гохберг, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 125, 1946.
8. А. И. Бачинский и др., Справочник по физике, Учпедгиз, 1951, стр. 164.
9. М. П. Вукалович и И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, Госэнергоиздат, 1948, стр. 188.
10. D. R. Joung, Journ. Appl. Phys., **21**, 222, 1950.
11. А. А. Воробьев, Техника высоких напряжений, Госэнергоиздат, 1945, стр. 129.
12. А. А. Воробьев и А. Ф. Калганов, Журн. физ. химии, **29**, 1942, 1955.
13. А. А Воробьев и Е. К. Завадовская, Журн. физ. химии, **28**, 7, 1954.

ENERGY RELATIONS IN THE ELECTRICAL BREAKDOWN OF GASES

A. A. Vorob'ev and *A. F. Kalganov (Tomsk)*

Summary

The electrical strength of seven groups of gases has been compared with a number of their physico-chemical properties. The comparison has shown that in each group the electrical strength is the higher for the gases with the higher inter and the less intramolecular bond forces. Evidently in the total energy balance determining the breakdown process as a whole, the main role belongs to the processes taking place with the least energy effect, such as disruption of intermolecular bonds.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ СПИРТОВ НА КРИВОЙ НАСЫЩЕНИЯ

А. К. Абас-Заде и А. М. Амирасланов

Теплопроводность жидкостей и их паров при высоких температурах давлениях изучена пока недостаточно. Приоритет в этой области принадлежит советским исследователям, которые впервые применяли метод агретой проволоки для изучения теплопроводности жидкостей, паров газов при высоких температурах и давлениях.

Этим методом Д. Л. Тимрот и Н. Б. Варгафтик измеряли теплопроводность воды водяного пара до 500° С и 300 *атм* [1—3] и ряд других веществ [4, 5].

Одним из нас была измерена теплопроводность бензола, толуола, ксилола, ацетона, этилового эфира и некоторых спиртов при высоких температурах и давлениях охватом критической области [6—9].

Д. Л. Тимрот и Б. Г. Осколкова [10], И. Ф. Голубев [11], а также Е. А. Столяров, . В. Шпатьев и В. П. Теодорович [12, 13] изучали теплопроводность CO_2, метана и других газов до 500 *атм*. В. В. Керженцев измерял теплопроводность этилового спирта даутерма как на кривой насыщения, так и при более высоких давлениях [14]. . П. Боровик методом нагретой проволоки и плоским методом исследовал теплопроводность азота и других низкокипящих жидкостей с охватом критической области 15, 16]. Плоским методом Л. П. Филиппов изучал теплопроводность бензола, толуола других жидкостей до 240° С [17].

Экспериментальные данные вышеназванных исследователей и теоретические исследования А. С. Предводителева в этой области позволили глубже проникнуть в природу молекулярного теплообмена [18, 19].

В настоящей статье мы излагаем наши исследования в области изучения теплопроводности некоторых простых спиртов и их паров на кривой насыщения*, которую мы измеряли методом нагретой проволоки с аппаратом новой конструкции — автоклавом с двумя камерами [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения. Измерения производились методом нагретой проволоки с учетом погрешностей, возникающих за счет отвода тепла проволокой к концам измерительной трубки, потери тепла, обусловленной излучением, конвекционной передачи тепла, температурного перепада в стенках измерительной трубки и температурного скачка.

Учитывая, что теория метода нагретой проволоки и способ учета или исключения влияния источников ошибок являются в литературе известными [1—5; 16, 20—25], подробно на них останавливаться не будем.

Коэффициент теплопроводности определялся уравнением

$$Q = K \frac{2\pi l_{эфф}}{\ln \frac{R}{r}} \Delta t + Q_1 + Q_2, \qquad (1)$$

где $l_{эфф}$ — разность длины платиновых проволок, натянутых по оси измерительных трубок; R и r — соответственно внутренние радиусы измерительной трубки и платиновой проволоки; Δt — разность температуры между внутренней стенкой трубки и платиновой нитью; Q_1 — потери тепла, обусловленные излучением, учитываются законом Стефана—Больцмана, Q_z — конвекционная передача тепла — исключается при помощи подбора измерительных трубок соответствующих размеров и их соответствующим

* Теплопроводность пропилового и бутилового спиртов измерялась А. М. Амирасланов.

расположением (вертикально). В наших измерениях радиусы трубок и платиновой проволоки имели следующие размеры (табл. 1).

Таблица 1

Размеры трубок, *см*	I пара	II пара
Радиус длинного капилляра	0,04870	0,03012
» короткого »	0,04866	0,03010
Эффективная длина	12,56	11,62
Радиус платиновой проволоки	0,004943	0,004943

Согласно исследованиям Бекмана и Краусcольда [26, 27] величинами, определяющими конвекционную передачу тепла, являются толщина слоя жидкости или газа Δh и перепад температуры внутри этого слоя Δt, которые, в свою очередь, определяют критерий Краусcольда (GrPr). Установлено, что при условии

$$\mathrm{GrPr} < 1000 \tag{2}$$

конвекция практически исключается. В наших измерениях Δh имело значение 0,03—0,04 *см*. При этом температурная зависимость GrPr для этилового спирта имела вид, показанный на рис. 1.

Расчет показывает, что до 200° С при условии $\Delta t = 20°$ С поправочный коэффициент на конвекцию не превышает 5%. При более высоких температурах, включая критические области, при условии $\Delta t = 5°$ С тепло, передаваемое конвекцией, составляет менее 3%, а при $\Delta t = 3°$ С практически отсутствует. Однако в наших измерениях до и вблизи критической области Δt колебался в пределах около 1° С, тем самым мы добивались максимально хороших условий для исключения конвекционной передачи тепла.

Кроме того, отсутствие конквекции, в особенности при высоких температурах и давлениях, мы проверяли тем, что измерения во многих случаях производили при разных силах тока. При больших силах тока надо было ожидать усиления теплообмена, т. е. кажущегося увеличения теплопроводности. Отсутствие таких явлений в наших измерениях (см. табл. 4—9) дает основание утверждать, что в проведенных нами экспериментах конвекционная передача тепла практически отсутствовала.

Излучение в наших измерениях не превышает 1%. Такой результат мы получили следующим образом. Допускалось, что излучение не зависит от физического свойства окружающей среды. Такое предположение может быть объяснено на основании закона Стефана — Больцмана. Поэтому при отсутствии конвекции уравнение (1) для стационарного состояния примет вид

$$Q = K \frac{2\pi l_{\text{эфф}} \Delta t}{\ln \frac{R}{r}} + \sigma (T_1^4 - T_2^4) S. \tag{3}$$

Заполняя измерительные трубки жидкостью, теплопроводность которой является известной, и измеряя Q непосредственно электрическим способом, можно вычислить второй член уравнения (3), т. е. теплоту, передаваемую излучением, и отсюда определить σ для данного сорта платины.

В наших измерениях в качестве эталонной жидкости использовалась дистиллированная вода, а измерения производились в интервале от 10 до 100° С. Такое же измерение проводили для атмосферного воздуха между 0 и 327° С. Во всех этих измерениях излучение не превышало 1% (табл. 2). Температура измерялась при помощи платинового термометра. Платиновая нить, протянутая по оси трубки, показывала внутреннюю температуру; другая нить, намотанная на трубку, позволяла измерить температуру наружного слоя стенки.

Таблица 2

Вода			Воздух		
t, °С	I, А	Q_1/Q, %	t°, С	I, А	Q_1/Q, %
10	0,40860	0,72	0	0,20165	0,77
30	0,40880	0,75	100	0,20105	0,86
50	0,40888	0,77	185	0,20125	0,84
70	0,40868	0,80	213	0,20182	0,92
100	0,40850	0,83	327	0,20130	0,90

Поскольку в уравнение (3) входит величина Δt, показывающая разность темпера-ур между платиновой проволокой и внутренней поверхностью стеклянных стенок, пришлось ввести поправки на перепад температуры в стенках трубки, обозначив его через Δt_1 и имея в виду, что $\Delta t = t_1 - t_2$ и $\Delta t_1 = t_2 - t_3$, где t_1, t_2 и t_3 соответственно показывают нормальную температуру нагретой нити, внутренней поверхности трубки и наружной поверхности, получим $\Delta t = t_1 - t_3 - \Delta t_1$. Обозначим внешние и внутренние радиусы каждой трубки r_3 и r_1 и допустим, что коэффициент теплопроводности измерительной трубки является известным k_c, тогда Δt_1 можно определить из следующего равенства:

$$Q = k_c \frac{2\pi l_{\text{эфф}} \Delta t_1}{\ln \frac{r_3}{r_1}}. \qquad (4)$$

Следует отметить, что значение k_c, вообще говоря, зависит не только от температуры, но и от состава стекла. Необходимости введения поправок на температурный скачок в наших измерениях не было, так как мы работали в области высоких давлений.

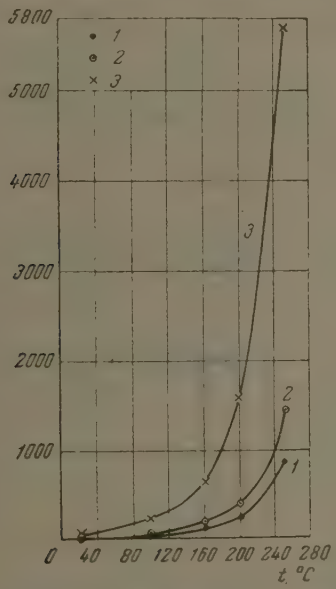


Рис. 1. Зависимость GrPr от температуры. 1 — $\Delta t = 3°$ C; 2 — $\Delta t = 5°$ C; 3 — $\Delta t = 20°$ C

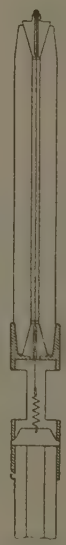


Рис. 2. Схема измерительной трубки

Измерение температуры и проверка стационарности состояния производились потенциометрическим методом.

Описание прибора. Для измерения теплопроводности жидкости и ее пара при одинаковых температурах и давлениях по кривой насыщения нами был сконструирован автоклав с двумя камерами [20]. Последний в принципе аналогичен примененному нами ранее автоклаву с одной камерой [28]. Центрировка нити производилась следующим образом; концы измерительной капиллярной трубки (рис. 2) отшлифованы и снабжены втулками из нержавеющей стали, имеющими поперечные перегородки, в которых просверлены отверстия строго по оси втулки, соответствующие диаметру платиновой нити. Благодаря этому последняя, проходя через отверстия, автоматически центрируется относительно трубки. Основная трудность заключается в строго концентричной шлифовке концов капилляра. Для облегчения центрирования концы капилляра были отшлифованы внутри в виде усеченного конуса, нижнее основание которого равнялось поперечному сечению канала капилляра. Конус из нержавеющей стали был просверлен по оси, а вершина его срезалась так, что сечение капилляра закрывалось при вставлении во внутренний конус. На боковой поверхности

усеченного конуса от основания до вершины прорезывались две — три риски, по которым жидкость легко протекала внутрь капилляра.

До начала измерения предварительно из аппарата откачивался воздух до давления 10^{-5} *см*, затем исследуемая жидкость пропускалась в малый цилиндр автоклава, а ее пары заполняли большой цилиндр. Заполнение автоклава производилось при помощи ампул, разбиваемых специальным приспособлением, благодаря чему вакуумная смазка не попадала в исследуемую жидкость.

Экспериментальные результаты. Нами были измерены коэффициенты теплопроводности бутилового, этилового, метилового и *н*-пропилового спиртов и их паров в зависимости от температуры и давления на кривой насыщения.

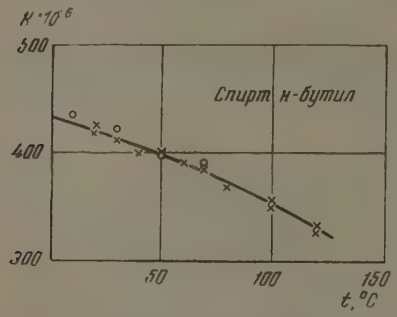


Рис. 3. Теплопроводность бутилового спирта в жидком состоянии в зависимости от температуры и давления. ○— по А. К. Абас-Заде [8]; × — по А. М. Амирасланову

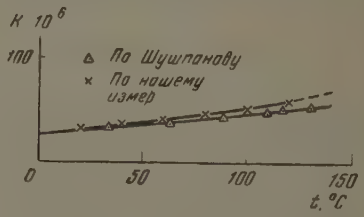


Рис. 4. Теплопроводность бутилового спирта в парообразном состоянии в зависимости от температуры и давления: Δ— по П. И. Шушпанову; ×—по нашим измерениям

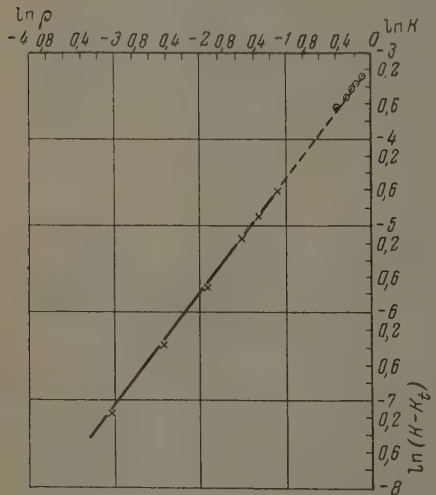


Рис. 5. Метиловый спирт: ⊙ — для жидкого состояния; × — для паров

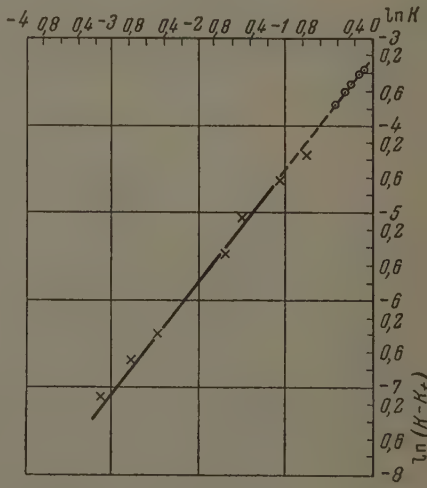


Рис. 6. Этиловый спирт: ⊙ — для жидкого состояния; × — для паров

Указанные спирты, за исключением бутилового спирта, исследовались до критической области. Они предварительно были очищены, и были определены их некоторые физико-химические константы (табл. 3).

Результаты измерения теплопроводности метилового, этилового, пропилового спиртов и ее температурная зависимость представлены в табл. 4—9, а для бутилового спирта в виде кривых (рис. 3 и 4).

Таблица 3

Физико-химическая характеристика спиртов

Спирт	Плотность при 20°С г/см³		Температура кипения, °С		Критическая температура, °С		Критическое давление, атм	
	таблицн.	найденн.	таблицн.	найденн.	таблицн.	найденн.	таблицн.	найденн.
етиловый	0,7912	0,7878*	78,5	78,9 (p=760)	241	240	78,8	77
тиловый	0,7891	0,7885	63,9	64,5 (p=754)	243,5	245	62,8	64
ропиловый	0,8035	0,8164	97,2	97,1	263,7	—	49,95	—
утиловый	0,8098	0,8094	117,7	117,8	287	—	48,4	—

* При 25°С.

Таблица 4

Теплопроводность метилового спирта в жидком состоянии под давлением своего насыщенного пара

t, °С	I_b, А	Δt, °С	$k \cdot 10^4 \frac{кал}{см\ сек\ °С}$	t, °С	I_b, А	Δt, °С	$k \cdot 10^4 \frac{кал}{см\ сек\ °С}$
0	0,60768	3,72	520	160,5	0,81586	7,22	373
20	0,61012	3,62	502	180	0,79630	5,38	341
41	0,68660	4,43	484	201	0,58370	3,13	301
80	0,66475	4,06	443	221	0,47167	2,25	264
100	0,73473	4,84	427	230	0,34337	1,30	238,7
0	0,44693	2,02	522	240	0,22328	0,80	161
22	0,42821	1,79	500	205	0,64937	3,91	296
40	0,49434	2,31	485	227	0,37704	1,50	250
85	0,51618	2,43	445	240	0,23895	0,93	159
100	0,58427	3,09	425				

Таблица 5

Теплопроводность насыщенного пара метилового спирта под собственным давлением

t, °С	I_b, А	Δt, °С	$k \cdot 10^4 \frac{кал}{см\ сек\ °С}$
0	0,31699	15,51	325
60	0,40923	14,35	488
100	0,47346	13,71	614
181	0,60784	11,81	980
200	0,64182	11,68	1063
0	0,44510	26,85	326
20	0,44611	21,76	384
61	0,45643	16,23	487
101	0,45512	11,65	612
138	0,41763	7,17	769
184	0,41373	5,01	985
200,5	0,33786	2,97	1066
220	0,28426	1,72	1225
240,5	0,24802	1,02	1558

Таблица 6

Теплопроводность этилового спирта в жидком состоянии под давлением своего насыщенного пара

t°, С	I_b, А	Δt, °С	$k \cdot 10^4 \frac{кал}{см\ сек\ °С}$
0	0,50628	3,15	455
20	0,54535	3,47	445,8
40	0,58223	3,87	426
59	0,62200	4,31	410
80	0,66155	4,75	395
100	0,69708	5,20	380,5
160	0,75425	4,97	349,5
180	0,71572	4,49	332
200	0,60486	3,33	307
220	0,46905	2,26	263
230	0,35577	1,47	227
240	0,27663	1,09	181
245	0,22621	0,88	149

Таблица 7

Теплопроводность насыщенного пара этилового спирта под собственным давлением

t, °C	I_b, A	Δt, °C	$k \cdot 10^7 \frac{кал}{см\ сек\ °C}$	t, °C	I_b, A	Δt, °C	$k \cdot 10^7 \frac{кал}{см\ сек\ °C}$
40,5	0,25102	6,45	406	20	0,29110	12,13	356
100	0,33365	7,05	553	40	0,31240	11,47	404
180	0,40398	5,85	809	60	0,33393	11,10	449
200	0,42236	5,37	925	80	0,35301	10,47	503
220	0,28899	2,20	1026	100	0,37086	10,05	551
240	0,22900	1,08	1258	140	0,42663	9,60	663
245	0,23524	0,98	1450	160	0,42369	9,06	694
0	0,27467	13,06	312				

Таблица 8

Теплопроводность пропилового спирта в жидком состоянии под давлением своего насыщенного пара

t, °C	I_b, A	Δt, °C	$k \cdot 10^6 \frac{кал}{см\ сек\ °C}$
0	0,20953	1,31	434,9
20	0,20988	1,47	417,5
60	0,21076	1,78	396,2
80	0,21117	1,93	388,9
100	0,21164	2,14	372,0
125	0,21075	2,36	356,9
145	0,20985	2,63	332,8
170	0,20997	2,98	311,8
190	0,20873	3,29	291,4
0	0,40130	4,86	436,8
25	0,40129	5,57	417,0
50	0,40132	6,19	407,2
75	0,40131	6,95	390,7
100	0,40133	7,84	371,5
120	0,40125	8,56	358,6
140	0,40164	9,58	337,5
160	0,40215	10,42	325,8
180	0,40176	11,72	302,5
200	0,40157	13,17	381,3
225	0,14690	1,99	255,4
250	0,11287	1,59	197,2
260	0,08143	1,02	162,8

Таблица 9

Теплопроводность насыщенного пара пропилового спирта под собственным давлением

t, °C	I_b, A	Δt, °C	$k \cdot 10^7 \frac{кал}{см\ сек\ °C}$
0	0,16321	12,75	284
25	0,15803	11,33	324,8
50	0,13748	8,03	372
75	0,11386	5,07	429,6
100	0,10817	4,22	498,5
120	0,10163	3,54	549,3
140	0,08817	2,55	601,0
160	0,98625	2,35	655,5
180	0,08317	2,07	721,7
200	0,08815	2,20	793,4
225	0,08728	1,94	929,5
250	0,08819	1,61	1196,4
260	0,08916	1,49	1342
0	0,20812	21,40	283,7
20	0,20752	20,19	318,1
60	0,19841	16,55	396,7
80	0,20170	16,29	440,3
100	0,17441	14,01	498,2
125	0,19363	13,07	559,8
150	0,18927	11,84	626,2
175	0,18094	10,13	701,8
200	0,17313	8,63	793,5
220	0,16573	7,29	893,5
240	0,14768	5,12	1040,2
260	0,12030	2,73	1340,2

Ход кривых, показывающих уменьшение теплопроводности жидкостей с температурой вплоть до критической области, в качественном отношении хорошо согласуется с результатами, полученными В. Ф. Ноздревым [29] и К. Г. Ахметзияновым [30], исследовавшими скорость распространения ультразвука в органических жидкостях, в частности в простых спиртах, и показавшими, что с повышением температуры скорость ультразвука в исследованных жидкостях уменьшается.

О ЗАКОНЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ПАРОВ

Обширное экспериментальное и теоретическое исследование теплопроводности жидкостей, паров и газов [1 — 24] выполненное в основном под общим руководством А. С. Предводителева, и его теоретические по-

строения [19] привели к установлению общего закона теплопроводности [31, 32] жидкостей и паров, который можно сформулировать так: «теплопроводность жидкостей и их паров при любой температуре и давлении, включая критическую область, прямо пропорциональна степени $^4/_3$ от плотности вещества при той же температуре и давлении». Этот закон математически выражается в виде:

$$k = B\rho^{4/3}. \qquad (5)$$

Формула (5) пригодна для сильно конденсированных сред, в которых превалируют коллективные взаимодействия. В случае систем, в которых коллективные взаимодействия становятся соизмеримыми с взаимодействиями, обусловленными парными соударениями, формула (5) принимает другой вид:

$$k = k_t + B\rho^{4/3}, \qquad (6)$$

где k_t — теплопроводность разреженных газов, рассчитанная по обычным кинетическим законам. Величина B для ассоциированных жидкостей, какими являются спирты, определяется соотношением

$$B = A(P, T)\, C_p M^{-1/3} \alpha^{-1}, \qquad (7)$$

где A (P, T) является функцией состояния, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, M — молекулярный вес и α — степень ассоциации.

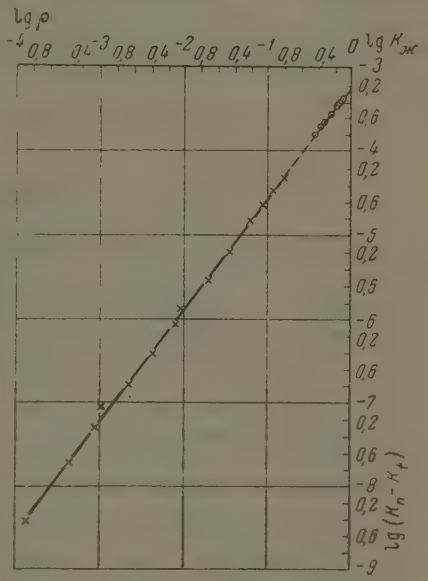


Рис. 7. Пропиловый спирт: ⊙ — для жидкого состояния; × — для паров

Приведенные выше экспериментальные данные о теплопроводности некоторых простых спиртов, начиная с комнатной температуры и кончая критической, хорошо согласуются с формулой(6). Максимальное отклонение экспериментальных данных от теоретического не превышает 3%.

Наши данные по теплопроводности спиртов в жидком и газообразном состоянии позволяют вычислить значения $B_ж$ и $B_п$ при разных температурах. Опытные данные позволяют заключить, что $B_ж = B_п = B$ является величиной постоянной и не зависит от агрегатного состояния вещества. В табл. 10 для примера представлено значение B для пропилового спирта при разных температурах как в жидком, так и в парообразном состоянии.

Таблица 10

t, °C	$\rho_ж \cdot 10^4$ [33]	$\rho_п \cdot 10^4$ [33]	$B_ж \cdot 10^6$	$B_п \cdot 10^6$
0	8193	—	569	—
20	8035	—	560	—
60	7700	4	562	570
80	7520	10,4	566	557
100	7325	22,6	562	570
120	7110	44	564	562
140	6875	80,5	555	551
160	6600	138	568	549
180	6285	225	561	556
200	5920	353	565	570
220	5485	556	574	569
240	4920	904	565	558
260	3905	1610	566	541

Средние величины $B \cdot 10^6$ для других спиртов имеют следующие значения: бутиловый — 541; пропиловый — 564; этиловый — 650; метиловый — 680.

Сопоставление формулы (6) с экспериментальными результатами приводятся на рис. 5—7, где по оси ординат отложен $\lg (k - k_t)$, а по оси абсцисс — логарифм плотности. Расположение экспериментальных точек по прямой как в жидкой, так и в газообразной фазах, непосредственно показывает, что формула (6), выражающая общий закон теплопроводности жидкостей и паров, распространяется также на простые спирты во всей области их существования, начиная от комнатной и кончая критической.

Действительно, ход изменения k с температурой показывает, что для жидкой фазы всегда $(dk/dT)_{T \to T_к} < 0$, а для парообразной фазы, наоборот, $(dk/dT)_{T \to T_к} > 0$; при критической температуре

$$\lim_{T \to T_к} (dk / dT)_ж = \lim_{T \to T_к} (dk / dT)_п.$$

ВЫВОДЫ

1. Теплопроводность спиртов в парообразном состоянии с повышением температуры увеличивается, а в жидком состоянии уменьшается.

2. В области непрерывного перехода от жидкого состояния к газообразному, т. е. в критической области, наблюдается монотонное падение величины теплопроводности от значений, характерных для жидкостей, до значений, характерных для паров, а потому кривые теплопроводности жидкого и парообразного состояния в этой области плавно смыкаются и получается одна единая кривая.

3. Ход изменения кривых теплопроводности показывает, что никакого максимума в критической области не имеется.

4. Теплопроводность исследованных органических соединений в критической области имеет конечное значение, приблизительно равное $^1/_3$ значения теплопроводности данной жидкости при нормальных условиях.

5. В критической области формула (6) имеет место для исследованных нами жидкостей.

Азербайджанский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина
Баку

Поступила
24. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Л. Тимрот и Н. Б. Варгафтик, Изв. ВТИ, № 9 (107), 1, 1935.
2. Н. Б. Варгафтик, Журн. техн. физики, 7, 1199, 1937.
3. Н. Б. Варгафтик, Д. Л. Тимрот, Журн. техн. физики, 9, 63, 1939.
4. Д. Л. Тимрот, Н. Б. Варгафтик, Журн. техн. физики, 10, 1063, 1940.
5. Н. Б. Варгафтик, Диссертация, ЭИ АН СССР, 1951.
6. А. К. Абас-Заде, ДАН Азерб. ССР, 5, 8, 1949.
7. А. К. Абас-Заде, ДАН, 68, 665, 1949.
8. А. К. Абас-Заде, Труды Азерб. государ. педагог. ин-та им. В. И. Ленина 1, 44, 1953.
9. А. К. Абас-Заде, ДАН 99, 227, 1954.
10. Д. Л. Тимрот и В. Г. Осколкова, Изв. ВТИ, № 4, 1949.
11. И. Ф. Голубев, Диссертация, ГИА, 1950.
12. Е. А. Столяров, В. В. Ипатьев и В. П. Теодорович, Журн. физ. химии, 24, 166, 1950.
13. Е. А. Столяров, Журн. физ. химии, 24, 279, 1950.
14. В. В. Керженцев, Диссертация, МГУ, 1951.
15. Е. П. Боровик, ЖЭТФ, 17, 328, 1947.
16. Е. Н. Боровик, А. Матвеев и Е. Панина, Журн. техн. физики, 10, 988, 1940.
17. Л. П. Филиппов, Диссертация, МГУ, 1950.

8. А. С. Предводителев, ЖЭТФ, 4, 68, 1934.
9. А. С. Предводителев, Журн. физ. химии, 22, 339, 1948.
10. А. К. Абас-Заде, Диссертация МГУ, 1951.
11. Schliermacher, Wied. Ann., 34, 623, 1888.
12. Goldschmidt, Phys. Zs., 12, 418, 1911.
13. П. И. Шушпанов, ЖЭТФ, 9, 875, 1939; 10, 674, 1940.
14. С. И. Грибкова, ЖЭТФ, 11, 364, 1941.
15. Gregory a. Archer, Proc. Roy. Soc. (A), 110, 91, 1926.
16. Becman, Forsch. aus. d. Geb. d. Ingenierwesens, 2, 165, 1951.
17. Kraussold, Forsch. aus. d. Geb. d. Ingenierwesens, 5, 186, 1934.
18. А. К. Абас-Заде, ДАН Азерб. ССР, 3, 3 1947.
19. В. Ф. Ноздрев, ДАН, 53, 123, 1946.
20. К. Г. Ахметзиянов, Вестн. МГУ, № 9, 31, 1949.
21. А. С. Предводителев, Сборник, посвященный памяти академика П. П. Лазарева, 1956, Изд-во АН СССР, стр. 84.
22. А. К. Абас-Заде, ЖЭТФ, 23, 60 1942.
23. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, I, II, 1923.

A STUDY OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF SOME LOWER ALCOHOLS ALONG THEIR SATURATION CURVES

A. K. Abas-Zade and *A. M. Amiraslanov (Baku)*

Summary

The report presents the results of measurements of the thermal conductivity of methyl, ethyl, propyl and butyl alcohols in both the liquid and vapor states along their saturation curves.

Measurements were made by the hot wire method with two measuring tubes. The tubes were placed in an autoclave with two chambers of special stainless steel of the type EYaIT.

The heat loss due to radiation was 1%. The effect of convection was checked by Kraussold's method.

Measurements were made in the following temperature ranges: methyl alcohol 0° — 240°C, ethyl alcohol 0°—245°C, propyl alcohol 0°—260°C, butyl alcohol 20°—120°C.

On the basis of the results obtained it was shown that the theoretical formula $k = k_t + B\rho^{4/3}$ is obeyed with a deviation not exceeding 3%, the value of B remaining constant over the entire range of existence of the given substance.

К СТАТИСТИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ ТЕОРИИ «СВОБОДНОГО ОБЪЕМА»

Л. А. Ротт

В последние годы был предпринят ряд попыток обобщить теорию «свободного объема» в целях сближения ее результатов с опытными данными (см. [1]). Обобщенная теория «свободного объема» предполагает уменьшение координационного числа. Новые результаты достигнуты главным образом ценой введения иной, более сложной, но в принципе опять-таки решетчатой модели конденсированной системы. Указанное обобщение позволило охватить при вычислении интеграла состояний более широкие области фазового пространства.

Принципиальным недостатком теории «свободного объема» следует считать тот известный произвол, который лежит в основе выбора той или иной ячеечной модели. Тем самым уже заранее предопределяется невозможность указать дальнейшие пути к более точному вычислению фазового интеграла. Рамки теории ячеек являются в известной мере произвольно ограниченными. Поэтому более точная теория не должна быть связана с введением новой, более «усовершенствованной» модели системы.

Для преодоления отмеченных трудностей существенное значение имеет статистическое обоснование теории ячеек. В работе Кирквуда [2] была сделана попытка дать статистическое обоснование простейшей модели теории «свободного объема», когда перемещения каждой молекулы гомогенной однокомпонентной системы ограничены пространством ячейки. Однако вопрос о других возможных распределениях молекул в указанной работе остается открытым.

Для описания отдельных состояний системы введем последовательность функций распределения

$$F_{sk}(q^1, \ldots, q^s),$$

$$s = 0, 1, 2, \ldots, n; \quad n \ll N; \quad k = 1, 2, \ldots, n; \quad s \leqslant k.$$

Предположим, что весь объем гомогенной однокомпонентной системы разделен на N равных ячеек (N — число молекул системы). Тогда $F_{sk}(q^1, \ldots, q^s)\, dq^1 \ldots dq^s$ определяет вероятность того, что положения произвольной группы s молекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах $dq^1, \ldots, dq^s$ около точек $q^1, \ldots, q^s$, находящихся, в свою очередь, в одной из ячеек, и при условии, что остальные $N - s$ молекул распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц.

В данной статье рассматриваются лишь функции распределения F_{11}, F_{12}, F_{22}. Следует отметить, что в указанной работе [2] рассматриваются лишь такие состояния системы, которым отвечает функция распределения F_{11}, т. е. когда в каждой ячейке находится по одной молекуле.

Найдем определяющее уравнение для одинарной функции распределения F_{11}.

Дифференцируя выражение для функций распределения Гиббса *

$$D_N = Q_N^{-1} \exp\left\{-\frac{U_N}{\theta}\right\}; \quad Q_N = \int_V \ldots \int_V \exp\left\{-\frac{U_N}{\theta}\right\} dq_1 \ldots dq_N;$$

где $U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(q_i - q_j)$ — потенциальная энергия системы, $\Phi(q_i - q_j)$ — потенциальная энергия взаимодействия пары молекул, $\theta = kT$, T — температура, k — универсальная постоянная Больцмана. V — объем системы. Можно записать соотношение

$$\frac{\partial D_N}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_N}{\partial q_1^\alpha} D_N = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3. \tag{1}$$

Проинтегрируем уравнение (1) по переменным $q_2, \ldots, q_N$ так, чтобы в каждой ячейке нельзя было одновременно встретить две или больше молекулы. В соответствии с данным выше определением

$$F_{11}(q^1) = N! \int_{v_2} dq_2 \int_{v_3} dq_3 \ldots \int_{v_N} D_N(q_1, \ldots, q_N)\, dq_N;$$

$$v_2 + v_3 + \ldots + v_N = V - v_1. \tag{2}$$

Интегрирование уравнения (1) выполняется так, что

$$\int_{v_2} dq_2 \int_{v_3} dq_3 \ldots \int_{v_N} \frac{\partial D_N}{\partial q_1^\alpha} dq_N = \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} \int_{v_2} dq_2 \ldots \int_{v_N} D_N dq_N = \frac{1}{N!} \frac{\partial F_{11}(q^1)}{\partial q^{1\alpha}}. \tag{3}$$

Проинтегрируем второй член уравнения (1)

$$\int_{v_2} \ldots \int_{v_N} \frac{\partial U_N}{\partial q_1^\alpha} D_N dq_2 \ldots dq_N = \sum_{j=2}^{N} \int_{v_2} dq_2 \ldots \int_{v_N} \frac{\partial \Phi(q_1 - q_j)}{\partial q_1^\alpha} D_N dq_N. \tag{4}$$

Из последней суммы рассмотрим отдельный интеграл

$$\int_{v_2} \ldots \int_{v_N} \frac{\partial \Phi(q_1 - q_2)}{\partial q_1^\alpha} D_N dq_2 \ldots dq_N = \int_{v_2} \frac{\partial \Phi(q_1 - q_2)}{\partial q_1^\alpha} dq_2 \int_{v_3} dq_3 \ldots \int_{v_N} D_N dq_N;$$

$$\int_{v_3} dq_3 \ldots \int_{v_N} D_N dq_N = \frac{1}{N!} F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)$$

$$q_1 = q^1; \quad q_2 = q^2;$$

$F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)\, dq^1\, dq^2$ означает вероятность того, что произвольные две молекулы находятся около координат q^1 и q^2, находящихся в двух различных ячейках 1 и 2, а остальные молекулы распределены так, что в любой ячейке можно встретить не больше одной молекулы. Вся сумма (4) равна

$$\frac{1}{N!} \left\{ \int_{v_2} \frac{\partial \Phi(q_1 - q_2)}{\partial q_1^\alpha} F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)\, dq_2 + \int_{v_3} \frac{\partial \Phi(q_1 - q_3)}{\partial q_1^\alpha} F_{11}^{(1)}(q^1, q^3)\, dq_3 + \ldots \right\} =$$

$$= \frac{1}{N!} \int_{V - v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)\, dq^2.$$

* $q^1, \ldots, q^n$ означают координаты произвольных молекул; $q_1, \ldots, q_s$ — координаты фиксированных молекул.

Окончательно в результате интегрирования (1) получаем

$$\frac{\partial F_{11}(q)}{\partial q^{\alpha}} + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q-q'|)}{\partial q^{\alpha}} F_{11}^{(1)}(q, q')\, dq' = 0. \tag{5}$$

Входящую под знак интеграла функцию $F_{11}^{(1)}$ можно аппроксимировать следующим образом:

$$F_{11}^{(1)}(q, q') = F_{11}(q) F_{11}(q') g(|q-q'|), \tag{6}$$

где на функцию $g(|q-q'|)$ накладываем требования: $g(|q-q'|) = 0$ при $|q-q'| \leqslant a = \text{const}$ (учет непроницаемости частиц),

$$\lim_{|q-q'| \to \infty} g(|q-q_1'|) = 1.$$

Найдем определяющее уравнение для двойной функции F_{22}. В соответствии с данным определением

$$F_{22}(q^1, q^2) = N(N-1)\Big\{\int\limits_{v_2} dq_3 \int\limits_{v_3} dq_4 \ldots \int\limits_{V_{N-1}} D_N dq_N + \int\limits_{v_3} dq_3 \ldots \int\limits_{v_N} D_N dq_N + \cdots$$

$$\cdots + \frac{1}{2}\int\limits_{v_2}\int\limits_{v_2} dq_3\, dq_4 \int\limits_{v_5} dq_5 \ldots \int\limits_{v_{N-2}} D_N dq_N + \frac{1}{2}\int\limits_{v_3}\int\limits_{v_3} dq_3\, dq_4 \ldots \int\limits_{v_{N-1}} D_N dq_N + \cdots$$

$$\cdots + \frac{1}{4}\int\limits_{v_2}\int\limits_{v_2} dq_3\, dq_4 \int\limits_{v_5}\int\limits_{v_5} dq_5\, dq_6 \int\limits_{v_4} dq_7 \ldots \int\limits_{v_{N-3}} D_N dq_N + \cdots\Big\}.$$

В каждой строке правой части члены отличаются или пределами интегрирования или порядком интегрирования. Правую часть можно записать в сокращенном виде

$$F_{22}(q^1, q^2) = L_{22} D_N(q_1, \ldots, q_N) =$$

$$= N! \sum_{\lambda=0}^{\left[\frac{N-2}{2}\right]} \sum_{i, j, \ldots} \int\limits_{v_i}\int\limits_{v_i} \overset{(\lambda)}{\ldots} \int\limits_{v_j}\int\limits_{v_j}\int\limits_{v_p} \overset{(N-2\lambda-2)}{\ldots} \int\limits_{v_l} D_N dq_3 \ldots dq_N, \tag{7}$$

$$i \neq j \neq p \neq \ldots \neq l;$$

$$i, j, p, \ldots, l = 2, 3, \ldots, N.$$

В $\lambda + 1$ ячейках находятся по две частицы, а остальные размещены по одной в ячейке. Поэтому первая сумма содержит $C_{N-1}^{\lambda+1}$ членов; $\left[\frac{N-2}{2}\right]$ означает целую часть. Полагаем, что все члены в (7) отличаются физическими состояниями системы.

Введем также оператор $L_{12}^{(2)}$ и определим его следующим образом:

$$L_{12}^{(2)} D_N = N! \sum_{\lambda=0}^{\left[\frac{N-3}{2}\right]} \sum_{i, j, \ldots} \int\limits_{v_i}\int\limits_{v_i} \overset{(\lambda)}{\ldots} \int\limits_{v_j}\int\limits_{v_j}\int\limits_{v_p} \overset{(N-2\lambda-3)}{\ldots} \int\limits_{v_l} D_N dq_4 \ldots dq_N =$$

$$= F_{12}^{(2)}(q^1, q^2, q^3), \tag{8}$$

$$i \neq j \neq p \neq \ldots \neq l; \quad i, j, p, \ldots, l = 2, 3, \ldots, k-1, k+1, \ldots, N.$$

Оператор $L_{22}^{(2)}$

$$L_{22}^{(2)} D_N = N! \sum_{\lambda=0}^{\left[\frac{N-4}{2}\right]} \sum_{i, j, \ldots} \int\limits_{v_i} \int\limits_{v_i} \overset{(\lambda)}{\ldots} \int\limits_{v_j} \int\limits_{v_j} \int\limits_{v_p} \overset{(N-2\lambda-4)}{\ldots} \int\limits_{v_l} D_N dq_5 \ldots dq_N =$$

$$= F_{22}^{(2)} (q^1, q^2, q^3, q^4), \tag{9}$$

$$i \neq j \neq p \neq \ldots \neq l; \quad i, j, p, \ldots, l = 2, 3, \ldots, k-1, k+1, \ldots, N.$$

Из свойств введенных операторов важное значение в дальнейшем будет иметь соотношение:

$$L_{22} A_N (q_1, \ldots, q_N) = \int\limits_{v_k} dq_j L_{12}^{(2)} A_N + \int\limits_{v_k} \int\limits_{v_k} dq_j dq_l L_{22}^{(2)} A_N + L_{02}^{(2)} A_N, \tag{10}$$

$$k \neq 1; \quad j, l \neq 1, 2.$$

Оператор $L_{02}^{(2)}$ отличается от L_{22} тем, что не производит интегрирования по q_j и q_l в объеме v_k. Если $A_N = D_N$, то в $L_{02}^{(2)} D_N$ учитываются такие состояния системы, когда в объеме v_k вовсе отсутствуют частицы.

В отличие от (7) в (9), например, интегрирование не производится по двум молекулярным объемам v_1 и v_k. В последних соответственно около координат q^1 и q^2 в v_1 и q^j и q^l в v_k находятся четыре произвольные молекулы.

$F_{sk}^{(p)} (q^1, \ldots, q^{s+p}) dq^1 \ldots dq^{s+p}$ (в частности $F_{12}^{(2)} (q^1, q^2, q^3) dq^1 dq^2 dq^3$, $F_{22}^{(2)} (q^1, \ldots q^4) dq^1 \ldots dq^4$ и т. д.) означает вероятность того, что в произвольном молекулярном объеме v_i, за исключением избранного, в котором около координат $q^1, \ldots, q^p$ находятся p произвольных частиц, будет s молекул около координат $q^{p+1}, \ldots, q^{p+s}$, а распределение остальных частиц учитывается так же, как и функцией $F_{sk} (q^{p+1}, \ldots, q^{p+s})$. Функции $F_{sk}^{(p)}$ можно аппроксимировать через F_{sk} (аналогично (6)).

Проинтегрируем уравнение (1) по переменным $q_3, \ldots, q_N$ так, чтобы в любом из молекулярных объемов $v_2, \ldots, v_N$ можно было встретить не больше двух молекул. Применяя почленно оператор L_{22} и учитывая соотношение (10), получим

$$L_{22} \frac{\partial D_N}{\partial q_1^\alpha} = \frac{\partial F_{22} (q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}};$$

$$L_{22} \frac{\partial U_N}{\partial q_1^\alpha} D_N = \frac{\partial \Phi (|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22} (q^1, q^2) + \int\limits_{v_k} \frac{\partial \Phi (|q_1 - q_j|)}{\partial q_1^\alpha} L_{12}^{(2)} D_N dq_j +$$

$$+ \int\limits_{v_k} \int\limits_{v_k} \frac{\partial \Phi (|q_1 - q_j|)}{\partial q_1^\alpha} L_{22}^{(2)} D_N dq_j dq_l + L_{02}^{(2)} \sum_{j=3}^{N} \frac{\partial \Phi (|q_1 - q_j|)}{\partial q_1^\alpha} D_N =$$

$$= \frac{\partial \Phi (|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22} (q^1, q^2) + \sum_{k=2}^{N} \int\limits_{v_k} \frac{\partial \Phi (|q_1 - q_j|)}{\partial q_1^\alpha} L_{12}^{(2)} D_N dq_j +$$

$$+ \sum_{k=2}^{N} \int\limits_{v_k} \int\limits_{v_k} \frac{\partial \Phi (|q_1 - q_j|)}{\partial q_1^\alpha} L_{22}^{(2)} D_N dq_j dq_l.$$

Окончательно для F_{22} имеем уравнение

$$\frac{\partial F_{22}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}(q^1, q^2) +$$

$$+ \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(2)}(q^1, q^2, q^3)\, dq^3 +$$

$$+ \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(2)}(q^1, q^2, q^3, q^4)\, dq^3\, dq^4 = 0.$$

Аналогичным образом можно получить определяющее интегро-дифференциальное уравнение для функции $F_{12}(q)$

$$\frac{\partial F_{12}(q^1)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(1)}(q^1, q^2)\, dq^2 +$$

$$+ \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(1)}(q^1, q^2, q^3)\, dq^2 dq^3 = 0.$$

Оценка введенных функций распределения может служить статистическим обоснованием исходных положений теории «свободного объема», а также обоснованием возможностей дальнейшего развития последней без привлечения новых модельных представлений.

Вопросы нормировки функций распределения и вычисления при их помощи фазового интеграла будут рассмотрены отдельно.

ВЫВОДЫ

1. В отличие от известных в литературе частичных функций распределения, дающих вероятности конфигураций различных групп молекул и относящихся непосредственно к конфигурационному пространству всей системы, в данной работе вводится система частичных функций распределения, относящихся к отдельным «ячейкам» конфигурационного пространства. Эта последовательность функций распределения оказывается двойной (двухиндексной), так как введенные функции учитывают условные вероятности: определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках.

2. Исходя из конфигурационной части общего гиббсовского распределения для всей системы, выводятся интегро-дифференциальные уравнения, которым должны подчиняться указанные функции распределения.

3. Использование введенной последовательности функций распределения позволяет выдвинуть новую статистическую схему изучения конденсированных систем и, в частности, сжатого газа, без привлечения искусственно усложненных модельных представлений обобщенной теории «свободного объема».

Поступила
3. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. de Boer, Proc. Roy. Society, A1120, 4, 1952. Перевод Усп. физ. наук, 51, 1, 1953
2. J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 18, 380, 1950.

CONTRIBUTION TO THE STATISTICAL GROUNDING OF THE «FREE VOLUME» THEORY

L. A. Rott (Minsk)

Summary

In contrast to the partition functions known in the literature, giving the probability onfiguration of different groups of molecules and corresponding directly to the confi-uration space of the entire system, the present paper introduces a system of partition unctions referring to individual «cells» of the configuration space. This proves to be double series (double indices), since the functions introduced take account of the con-itional probabilities: a given configuration of an arbitrary group of molecules in one ell is accompanied by a definite set of configurations in the other cells. Further, starting vith the configurational part of the generalized Gibbs partition for the entire system some ntegro-differential equations have been derived that should be followed by the afore-nentioned partition functions.

The use of the new series of partition functions allows a new statistical scheme to be roposed for studying condensed systems without employing artificial model concepts of the generalized «free volume» theory.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЦА НА ПЛАТИНОВОМ МИКРОЭЛЕКТРОДЕ

Е. М. Скобец и Н. И. Белинская

Катодные волны двухвалентного марганца на ртутном капельном электроде в различных средах получены многими авторами [1—7]. Анодную волну двухвалентного марганца на ртутном капельном электроде обнаружил Вердье [8] в щелочных растворах виннокислого комплекса. Комплекс виннокислого марганца в щелочных средах легко окисляется воздухом, и поэтому трудно использовать эту волну для аналитического определения марганца. Тем не менее Вердье рекомендует определять на капельном аноде малые количества марганца в присутствии никеля и кобальта, а также в присутствии железа, которое предварительно должно быть окислено до трехвалентного.

В настоящей работе описываются волны двухвалентного марганца, впервые обнаруженные нами в кислых, нейтральных и аммиачно-щелочных растворах на платиновом аноде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на автоматическом полярографе, изготовленном мастерскими Института строительной механики АН УССР. Применялся зеркальный гальванометр Ленинградского института физического приборостроения со следующими характеристиками: чувствительность $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ A; внутреннее сопротивление 333 Ω; критическое сопротивление 967 Ω; период колебания гальванометра 6,1 сек. Анодом служила платиновая проволока в виде иглы длиной 8 *мм*, диаметром 0,5 *мм*, катодом — насыщенный каломельный электрод, соединявшийся с испытуемым раствором в ячейке при помощи агар-агарового низкоомного ключа, наполненного азотнокислым калием. Анод перед каждой съемкой деполяризовали замыканием электродов накоротко или обмывали его горячей серной кислотой (1 : 1) и дистиллированной водой.

Скорость приложения э. д. с. составляла 0,0125 V/*сек* при снятии полярограмм в кислых и нейтральных средах и 0,00625—0,00417 V/*сек* в слабокислых и аммиачно-щелочных средах.

В своих первых опытах мы пытались перевести Mn^{2+} в анион добавлением подходящих комплексообразователей. Были испытаны кислоты: винная, лимонная и янтарная.

На рис. 1 в качестве примера представлены полярограммы раствора сульфата марганца на фоне 0,1 *M* лимонной кислоты.

Из рис. 1 видно, что марганец на этом фоне дает волну с потенциалом полуволны, равным приблизительно +1,12 V по насыщенному каломелевому электроду. Аналогичной формы волны с приблизительно такими же потенциалами полуволн были нами получены в янтарной и винной кислотах. Указанное обстоятельство натолкнуло нас на мысль, что во всех этих случаях мы имеем окисление не комплексного аниона, а простого иона двухвалентного марганца.

Действительно, волны марганца нам удалось получить не только на фоне таких кислот, как лимонная, винная, янтарная, с анионами которых марганец образует комплексы, но и на фоне серной и азотной кислот. На фоне соляной кислоты волны марганца не были получены потому, что анодное выделение хлора в достаточно кислых средах совпадает с волной марганца и маскирует ее.

На рис. 2 представлены волны марганца, полученные на фоне 0,1 *M* раствора азотной кислоты. Сульфат марганца хорошо окисляется на аноде

дает четкие полярографические волны с ясно выраженной областью диффузионного тока.

Во время съемки полярограмм мы не наблюдали образования осадка на платиновом аноде; очевидно, окисленная форма двухвалентного марганца растворима и процесс обратим. Поэтому анодные волны Mn^{2+} имеют правильную S-образную форму, характеризуются постоянством полуволны

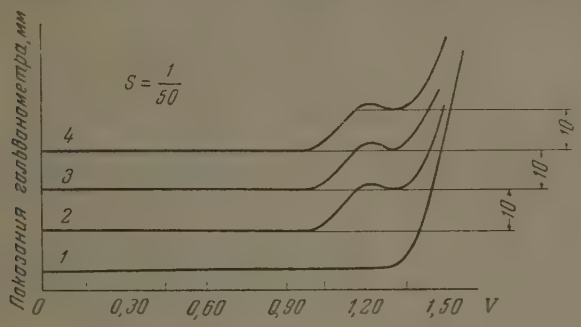


Рис. 1. Полярограммы раствора $MnSO_4$ на фоне 0,1 *M* лимонной кислоты. *1*—фон—0,1 *M* лимонная кислота; *2, 3, 4* — фон 1,8·10⁻³*M* $MnSO_4 \cdot S = 1/50$

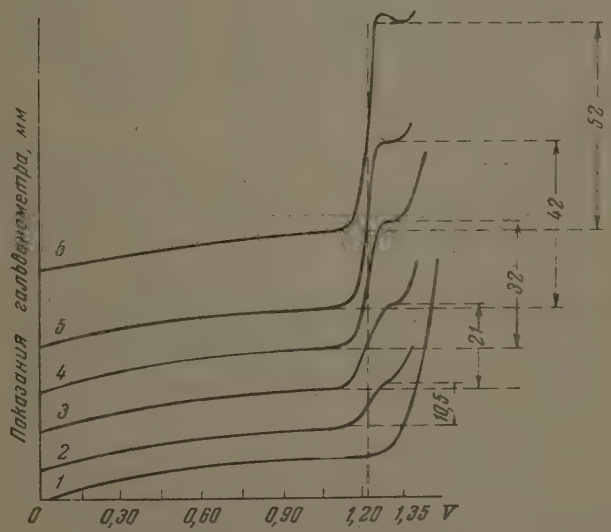


Рис. 2. Волны марганца на фоне 0,1 *M* HNO_3. *1*—фон 0,1 *M* HNO_3; *2* — $c_{Mn^{2+}} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ *M*; *3* — $c_{Mn^{2+}} = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ *M*; *4* — $c_{Mn^{2+}} = 5{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M*; *5* — $c_{Mn^{2+}} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$ *M*; *6* — $c_{Mn^{2+}} = 9 \cdot 10^{-3}$ *M*

и напоминают обычные полярографические волны без максимумов, которые можно наблюдать на ртутном капельном электроде.

Если нанести на график высоты волн марганца в зависимости от его концентрации, то экспериментальные точки хорошо укладываются в одну прямую линию, идущую из начала координат (рис. 3). Наличие прямой пропорциональности между высотой волны и концентрацией марганца в растворе очень важно в аналитическом отношении.

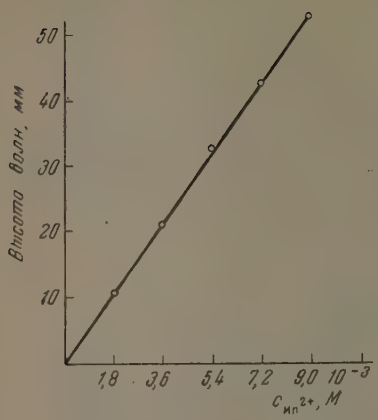


Рис. 3. Зависимость высоты волны Mn^{2+} от концентрации

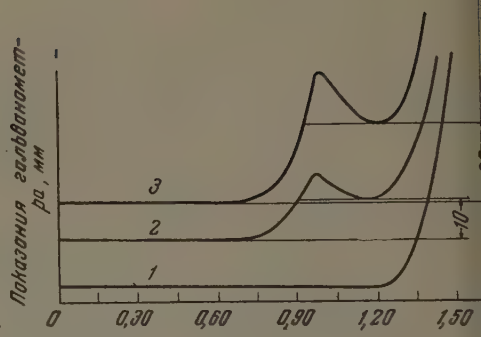


Рис. 4. Волны Mn^{2+} в нейтральной среде: *1* — фон — 1 *M* $NaNO_3$; *2* — концентрация $MnSO_4$ = $= 9 \cdot 10^{-4}$ *M*; *3* — $18 \cdot 10^{-4}$ *M*, $S = {}^1/_{50}$

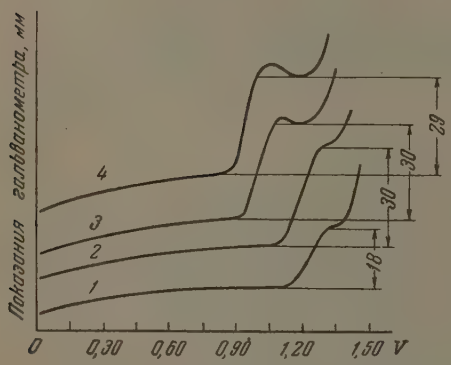


Рис. 5

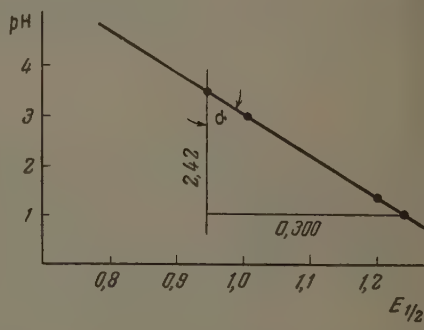


Рис. 6

Рис. 5. Волны Mn^{2+} в буферных растворах; концентрация $MnSO_4 = 9 \cdot 10^{-3}$ *M*; *1* — pH = 1,09, $E_{1/2} = 1{,}245$; *2* — pH = 1,44, $E_{1/2} = 1{,}20$; *3* — pH = 3,10, $E_{1/2} = 1{,}005$; *4* — pH = 3,51, $E_{1/2} = 0{,}945$

Рис. 6. Зависимость $E_{1/2}$ от pH в буферных растворах $\operatorname{tg} \alpha = \frac{0{,}300}{2{,}42} = 0{,}12$

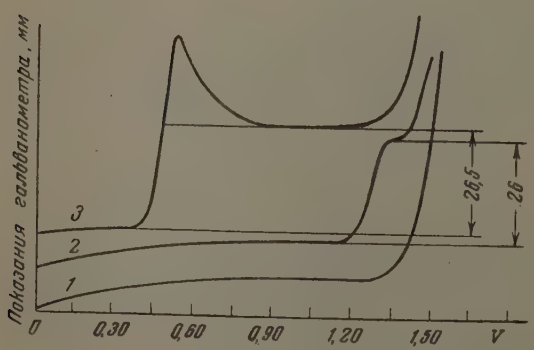


Рис. 7. Сравнение диффузионных токов Mn^{2+} и Fe^{2+} при окислении на аноде на фоне 0,1 *M* HNO_3, концентрация Mn^{2+} и $Fe^{2+} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M*. *1* — фон — 0,1 *M* HNO_3; *2* — волна окисления Mn^{2+}, *3* — волна окисления Fe^{2+}

В нейтральных средах форма волн Mn^{2+} изменяется. На рис. 4 представлены полярограммы на фоне одномолярного раствора азотнокислого натрия. Волны имеют максимумы, и потенциал выделения Mn^{2+} резко сдвинут в менее положительную сторону по сравнению с кислой средой (рис. 2). Очевидно, окисление Mn^{2+} на платиновом аноде происходит с участием ионов H^+.

Для обратимых процессов, в которых принимают участие ионы водорода, $E_{1/2}$ можно выразить при помощи следующего уравнения:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{k_{Red}}{k_{ox}} - \frac{0,0591}{n} m \, pH, \qquad (1)$$

где m — число ионов водорода, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

Уравнение (1) показывает, что между $E_{1/2}$ и pH раствора существует линейная зависимость. Для проверки уравнения (1) при окислении марганца мы получили ряд полярограмм в буферных растворах с pH, равным 1,09; 1,44; 2,10; 3,51 (рис. 5).

Зависимость величины $E_{1/2}$ от pH раствора на графике выражается прямой линией (рис. 6), что свидетельствует о прямой пропорциональной зависимости потенциала полуволны от pH раствора и подтверждает справедливость уравнения (1) для окисления Mn^{2+} в кислой среде.

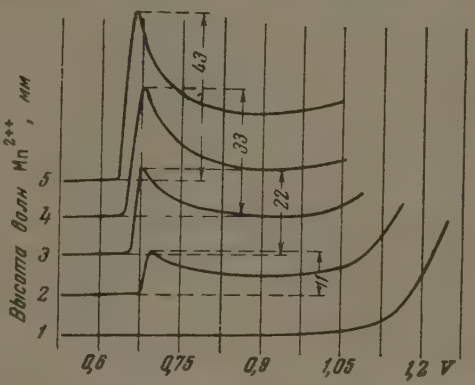


Рис. 8. Полярограммы Mn^{2+} на фоне буфера с pH = 5,2; $S = 1/20$. *1* — фон — буфер *2, 3, 4, 5* — волны Mn^{2+} соответственно его концентрации 1,8; 3,6,5,4; 7,2·10⁻⁴ *M*

На основании полученных экспериментальных данных и равенства (1) можно составить уравнение электродной реакции окисления Mn^{2+} в кислой среде. Для этого очень важно знать число участвующих в реакции электронов, которое можно определить, исходя из уравнения анодной полярографической волны на твердом платиновом аноде

$$E = E_{1/2} + \frac{0,0591}{n} 1 \; \frac{i}{i_d - i} \qquad (2)$$

Величина n была найдена нами из наклонов прямых, построенных в координатах E и $\lg i/i_d - i$ для волн, представленных на рис. 2. Среднее значение n составляет 1,22 или, округленно, — 1. Следовательно, Mn^{2+} в присутствии 0,1 *M* HNO_3 окисляется на аноде до Mn^{3+}. Этот вывод подтверждается следующим опытом. Известно, что Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} на платиновом аноде. Ниже представлены снятые нами полярограммы окисления Fe^{2+} и Mn^{2+} на фоне 0,1 *M* HNO_3 (рис. 7). Из рис. 7 видно, что диффузионные токи для Fe^{2+} и Mn^{2+} одной и той же концентрации получаются очень близкими. Отсюда заключаем, что в обоих случаях электрохимической реакции участвует один электрон.

Для вывода уравнения окисления Mn^{2+} необходимо также установить число ионов водорода, участвующих в реакции. Уравнение (1), представляя собой уравнение линейной функции, имеет коэффициент, равный $\frac{0,0591}{n} m = \operatorname{tg} \alpha = 0,12$, откуда $m = \frac{0,12}{0,06} = 2$ при $n = 1$.

Следовательно, вероятным оказывается следующее уравнение окисления Mn^{2+}:

$$Mn^{2+} + 2H_2O - e = Mn(OH)_2^{+} + 2H^{+},$$

в котором принимают участие два иона водорода.

Таким образом изучение полярографическим методом окисления Mn^{2+} на платиновом аноде приводит к выводу, что в кислых средах происходит окисление Mn^{2+} до Mn^{3+}. Процесс протекает с образованием основных солей трехвалентного марганца.

Полученный вывод согласуется с работами Грубе и Хубериха [9], а также Феттера и Манеке [10], которые при изучении окислительно-

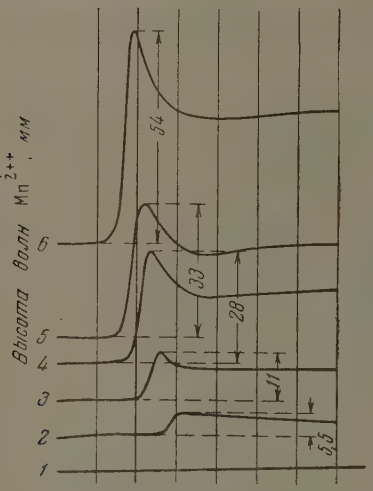


Рис. 9

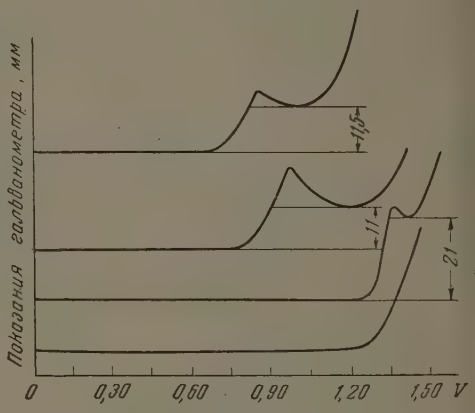


Рис. 10

Рис. 9. Полярограммы Mn^{2+} в аммиачно-щелочной среде; *1* — фон — 1 *M* NH_4Cl, содержащий 0,2 *N* NH_4OH. *2,3,4,5,6* — волны Mn^{2+}, соответствующие его концентрации, 9, 18, 45, 54, $90 \cdot 10^{-5}$ *M* (Pt анод — длиною 20 *мм*, сечением 0,3 *мм*)

Рис. 10. Сравнение диффузионных токов анодного окисления Pb^{2+} и Mn^{2+} и катодного восстановления Tl^{+}; $S = {}^1/_{50}$. *1* — фон — 1 *M* $NaNO_3$; *2* — волна Pb^{2+} на аноде; *3* — волна Mn^{2+} на аноде; *4* — волна Tl^{+} на катоде. Концентрация $Pb(NO_3)_2$ и $MnSO_4 = 9 \cdot 10^{-4}$ *M*, Tl_2SO_4 — $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M*

восстановительной системы Mn^{2+}/Mn^{3+} для предупреждения гидролиза ионов Mn^{3+} применяли 15 *N* H_2SO_4 и температуру не выше $+5°$ C.

Полярографические волны окисления Mn^{2+} в слабокислой (рис. 8), нейтральной (рис. 4) и аммиачно-щелочной (рис. 9) средах не имеют S-образной формы. Очевидно, при более высоких pH растворимость окисленной формы марганца падает и он осаждается на платиновом аноде в виде твердой фазы, т. е. электродный процесс практически необратим. В этом случае

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0{,}0591}{n} \lg k\, k_{Red} - \frac{0{,}0591}{n} mpH - \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{2}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что $E_{1/2}$ зависит от концентрации ионов двухвалентного марганца и не является постоянным. Кроме того $E_{1/2}$ зависит также от pH раствора. Обе величины, pH и концентрация Mn^{2+}, возрастая, сдвигают потенциал выделения и $E_{1/2}$ в менее положительную сторону.

Справедливость уравнения (3) подтверждается нашими опытами окисления Mn^{2+} в слабокислой (рис. 8), нейтральной (рис. 4) и аммиачно-щелочной (рис. 9) средах.

Резкие пики, которые имеют волны окисления Mn^{2+}, мы объясняем тем, что скорость изменения внешней э.д.с. превышает скорость формирования диффузионного слоя [11, 12]. Вершины пиков этих волн пропорциональны концентрации окисляемых ионов (рис. 4, 8, 9). Аналогичной формы волны и прямая зависимость от концентрации получены Жуком и Стрейли [13] на неподвижном ртутном катоде при восстановлении ионов различных металлов.

Сравнение катодного диффузионного тока Tl^{+} с анодными Mn^{2+} и Pb^{2+} на фоне 1 *M* $NaNO_3$ (рис. 10) показывает, что и в нейтральных средах Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+}.

При снятии полярограмм Mn^{2+} на фоне одномолярных растворов хлористого, азотнокислого, сернокислого, щавелевокислого аммония, содержавших 0,17—0,25 *N* NH_4OH, мы обнаружили отложение на платиновом аноде бурого осадка. От действия азотной кислоты осадок не растворился. При обработке этого же осадка, накопленного в достаточном количестве, концентрированной соляной кислотой, выделился хлор, вследствие чего мы предполагаем, что в аммиачно-щелочной среде Mn^{2+} окисляется до MnO_2.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружены волны окисления Mn^{2+} в кислой, нейтральной и аммиачно-щелочной средах на платиновом аноде.

2. Показано, что в кислой и нейтральной средах Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+}, а в аммиачно-щелочной до Mn^{4+}.

3. Анодное окисление Mn^{2+} может быть использовано для разработки количественного определения его в различных сплавах, растениях, почвах.

Украинская сельскохозяйственная академия
Киев

Поступила
26. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. T. Verdier, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 11, 216, 1939.
2. E. Hamamoto, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 6, 325, 1934.
3. J. Prayzler, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 3, 406, 1931.
4. J. Bresina. Rec. trav. Chim., 44, 520, 1925.
5. M. Vorisnova, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 11, 588, 1939.
6. E. T. Verdier. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 11, 238, 1939.
7. J. M. Kolthoff a. J. J. Watters, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 8, 1943.
8. E. T. Verdier, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 11, 233, 1939.
9. Grube u. Chuberich, Zs. Electrochem., 29, 8, 1923.
10. K. Vetter u. G. Maneke, Zs. phys. Chem. 195, 270, 1950.
11. Е. М. Скобец, С. А. Качерова, Зав. лабор., 13, 133, 1947.
12. Е. М. Скобец, П. П. Туров, В. Д. Рябоконь, Зав. лабор. 14, 772, 1948.
13. C. A. Streuli a. W. D. Cooke, Anal. Chem., 25, 1691, 1953.

A POLAROGRAPHIC STUDY OF MANGANESE OXIDATION AT THE PLATINUM MICROELECTRODE

E. M. Skobets and *N. I. Belinskaya* (*Kiev*)

S u m m a r y

As a result of this investigation it was found that in the oxidation of Mn^{++} at the platinum electrode in a sufficiently acid medium S-shaped waves are formed the half wave potential of which is independent of the concentration, whereas on increasing the pH of the solution a shift towards the less positive potentials takes place.

Analysis of the polarographic waves obtained showed that the oxidation process in acid solution takes place according to the equation:

$$Mn^{++} + 2\,H_2O - e = Mn\,(OH)_2^{+} + 2\,H^{+}$$

In weakly acid, neutral and ammoniacal solutions the oxidation is accompanied by deposition of a precipitate on the platinum anode. The process is practically irreversible, owing to which the waves are now not S-shaped. They are characterized by sharp peaks, the appearance of which is explained by the greater rate of change in voltage than the rate of formation of the diffusion layer. The $E_{1/2}$ of these waves depends upon the concentration of the ions undergoing oxidation and upon the pH of the solution.

On the oxidation of manganese in acid, neutral and ammoniacal solution direct proportionality is observed between the wave height and the concentration of the manganese ions, which is of importance for analytical purposes.

О ПРИЧИНАХ САМОТОРМОЖЕНИЯ МЕДЛЕННО РАЗВИВАЮЩИХСЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Е. Т. Денисов

К числу характерных кинетических особенностей процессов окисления углеводородов относятся явления прекращения или сильного торможения реакций задолго до израсходования исходного вещества. Вопрос о предельных выходах продуктов в таких реакциях в последнее время начинает сильно интересовать исследователей [1].

Среди различных качественных моделей, позволяющих понять причину «остановки» цепных разветвленных реакций, могут быть упомянуты следующие. В ряде работ принято считать, что имеет место самоторможение процесса окисления за счет некоторых конечных продуктов реакции (в частности, в реакциях жидкофазного окисления за счет образования смолообразных продуктов). Действительно, как показано в работе Н. М. Эмануэля [2], наличие ингибирования конечным продуктом в цепной разветвленной реакции приводит к ее полной остановке задолго до израсходования исходного вещества. Известны также случаи, когда предельные выходы продуктов объясняются существованием последовательных, разделяющихся во времени макроскопических стадий, начальная из которых приводит к образованию промежуточного продукта [1]. Этот продукт, распадаясь, инициирует неразветвленные цепи окисления. Поэтому процесс идет только на ту глубину, которую может обеспечить накопившееся в начальной стадии количество промежуточного продукта. Эти два случая далеко не исчерпывают и не объясняют всех фактов, связанных с самоторможением реакций окисления углеводородов.

В настоящей работе рассмотрены различные случаи самоторможения медленно развивающихся цепных реакций как промежуточными, так и конечными продуктами, позволяющие понять ряд фактов и количественных закономерностей, наблюдаемых при окислении углеводородов.

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ НА РЕАКЦИЮ ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ

Согласно существующим представлениям [3] развитие цепи при низкотемпературном окислении углеводородов идет в виде последовательного чередования двух элементарных актов:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}, \qquad (1)$$

$$RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow RO_2H + R^{\bullet}. \qquad (2)$$

В то время как реакция (1) идет практически без энергии активации, реакция (2) радикала RO_2 с прочной молекулой углеводорода эндотермична и требует значительной энергии активации. Поэтому достаточно сравнительно небольшой концентрации кислорода, чтобы скорость развития цепи определялась скоростью реакции (2). Эта схема справедлива только для начального периода окисления углеводорода, когда продуктов окисления еще очень мало. С появлением в окисляющемся углеводороде продуктов реакции (перекисей, спиртов, кетонов, кислот и т. д.) радикалы вступают с ними в реакцию. Это приводит к частичной замене радикалов RO_2 на радикалы иного строения, а следовательно, и другой реакционной способности. Так как образующиеся при окислении углеводородов молекулярные промежуточные продукты, как правило, более реакционноспособны, чем исходный угле-

водород, то доля радикалов, образующихся из этих продуктов, должна быть больше отношения концентраций этих продуктов к концентрации углеводорода. В силу этого накопления продуктов окисления уже в сравнительно небольших концентрациях может привести к заметному изменению средней величины константы скорости реакции продолжения цепи.

Рассмотрим случай, когда в результате окисления углеводорода RH образуется один продукт P. Радикал, образующийся из углеводорода и определяющий скорость развития цепи, обозначим через R_0, а образующийся из P — через R_1. Пусть константы скорости реакций этих радикалов с RH будут k_0 и k_1, а с P— k^p и k_1^p. При достаточно длинных цепях можно пренебречь скоростью зарождения свободных радикалов и скоростью их гибели по сравнению со скоростью продолжения цепи. Тогда радикалы R_1 будут образовываться со скоростью k^p $[P][R_0]$, а исчезать со скоростью $k_1[RH][R_1]$. При стационарном режиме реакции эти скорости равны, откуда легко найти отношение концентраций этих радикалов:

$$\frac{[R_1]}{[R_0]} = \frac{k^p\,[P]}{k_1\,[RH]} = \beta\,[P].$$

Используя это выражение, получаем следующую зависимость для среднего значения константы скорости реакции радикалов с углеводородом от концентрации продукта P:

$$k = \frac{k_0\,[R_0] + k_1\,[R_1]}{[R_0] + [R_1]} = \frac{k_0 + k_1\beta\,[P]}{1 + \beta\,[P]} = k_0\left(1 - \gamma\,\frac{\beta\,[P]}{1 + \beta\,[P]}\right); \qquad (3)$$

$\gamma = (k_0 - k_1)/k_0$ и означает относительное изменение k при полной замене радикалов R_0 на радикалы R_1. Возможны следующие три случая:

$k_0 = k_1$, тогда $k = k_0 = \text{const}$ в течение всей реакции;

$k_0 > k_1$, в этом случае по мере протекания реакции k будет уменьшаться и процесс будет носить самозатормаживающийся характер;

$k_0 < k_1$, при этом условии реакция будет ускоряться по мере накопления продукта P.

Несмотря на простоту формулы (3) интегрирование дифференциальных уравнений, включающих такую зависимость k от P, приводит к громоздким выражениям. Поэтому в ряде случаев целесообразно заменить выражение

$$\frac{\beta\,[P]}{1 + \beta\,[P]} \qquad (4)$$

более простой приближенной функцией:

$$f = \begin{cases} \alpha\beta\,[P] & \text{при } \beta\,[P] \leqslant a. \\ b & \text{при } \beta\,[P] \geqslant a. \end{cases}$$

Хорошее аппроксимирование достигается при $\alpha = 0{,}35$, $b = 0{,}85$ и $a = 2{,}4$. Подстановка функции f вместо (4) в выражение (3) приводит к следующей зависимости k от P: $k = k_0\,(1 - \delta[P])$ при $[P] \leqslant \frac{2{,}4}{\beta} = [P]_{кр}$, где $\delta = \alpha\beta\gamma$ и $k = k_0\varepsilon$ при $[P] \geqslant [P]_{кр}$, где

$$\varepsilon = 1 - \gamma b, \qquad (5)$$

$P_{кр}$ — та концентрация продукта P, при которой все радикалы, ведущие окисление, практически являются радикалами R_1.

Замена выражения (3) на приближенное выражение (5) в ряде случаев практически не искажает вида кинетических кривых. Получив функциональную зависимость константы скорости реакции продолжения цепи от концентрации продукта, рассмотрим ход кинетических кривых этого продукта для различных случаев цепных реакций. Это рассмотрение естественно начать с наиболее простого случая — цепной неразветвленной реакции.

ЦЕПНАЯ НЕРАЗВЕТВЛЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Окисление углеводородов является цепной вырожденно-разветвленной реакцией. Однако при невысокой температуре и большой скорости инициирования свободных радикалов реакция становится практически цепной неразветвленной. Поэтому рассмотрение случая цепной неразветвленной реакции представляет непосредственный интерес для инициированного окисления углеводородов.

Для медленной цепной неразветвленной реакции можно считать, что стационарная концентрация свободных радикалов устанавливается практически мгновенно. В этом случае для скорости образования продукта P можно написать уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[RH]n = k_0(1-\delta'[P])[RH]n,$$

где n — стационарная концентрация свободных радикалов.

Не учитывая выгорания углеводорода, что справедливо для небольших глубин превращения, и обозначая $\frac{[P]}{[RH]} = \eta$; $\delta'[RH] = \delta$; $k_0 n = \tau$, получаем уравнения:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = 1 - \delta\eta \quad \text{при } \eta \leqslant \eta_{кр} = \frac{1-\varepsilon}{\delta}, \qquad (6)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \varepsilon \quad \text{при } \eta \geqslant \eta_{кр}.$$

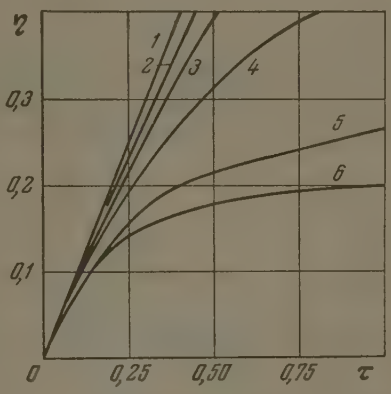


Рис. 1. Зависимость $\eta = \tau(1)$ и кривые $\eta = \frac{1}{\delta}(1-e^{-\delta\tau})$ при $\eta \leqslant \eta_{кр}$, $\eta = \varepsilon\tau$ при $\eta \geqslant \eta_{кр}$ для $\varepsilon = 0{,}1$ и $\delta = 0{,}5, 1, 2, 4$ (кривые 2—5) для $\varepsilon = 0{,}01$ и $\delta = 5$ (кривая 6)

После интегрирования получаем

$$\eta = \frac{1}{\delta}(1-e^{-\delta\tau}) \quad \text{при } \eta \leqslant \eta_{кр}, \qquad (7)$$

$$\eta = \varepsilon\tau \quad \text{при } \eta \geqslant \eta_{кр}.$$

Если $\varepsilon \ll 1$, то

$$\eta_{кр} \approx \frac{1}{\delta} \text{ и } \eta = \eta_{кр}(1-e^{-\delta\tau}), \qquad (8)$$

т. е. получается так называемый мономолекулярный закон в особой форме, в котором глубина реакции определяется тормозящим действием одного или нескольких продуктов реакции. Этот закон действительно выполняется в ряде случаев, причем доказано, что он связан с самоторможением реакции окисления [4,]. Ход кинетических кривых η при различных значениях δ и $\varepsilon = 0{,}1$ показан на рис. 1. Интересно отметить, что именно такой вид имеют кинетические кривые кислотных чисел при катализированном окислении парафина, где наблюдается самоторможение. Если учитывать точную зависимость k от P, то получается выражение:

$$\ln\frac{1}{1+\beta(1-\gamma)\eta} + \frac{\beta(1-\gamma)}{\gamma}\eta = \frac{\beta(1-\gamma)^2}{\gamma}\tau. \qquad (9)$$

Для цепной неразветвленной реакции нетрудно учесть выгорание углеводорода. В этом случае для скорости образования η имеем уравнение:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1-\eta)(1-\delta\eta),$$

откуда

$$\eta = \frac{e^{(1-\delta)\tau} - 1}{e^{(1-\delta)\tau} - \delta} \tag{10}$$

при

$$\eta \leqslant \eta_{\text{кр}} \text{ и } \delta \neq 1.$$

Выше рассматривался случай, когда активность радикалов, ведущих окисление, уменьшалась по мере накопления продуктов реакции. Однако можно себе представить такой случай, когда активность радикалов будет возрастать по мере накопления продуктов окисления. Тогда

$$\frac{d\eta}{d\tau} = 1 + \delta\eta,$$

откуда

$$\eta = \frac{1}{\delta}(e^{\delta\tau} - 1) \qquad \text{при } \eta \leqslant \eta_{\text{кр}}. \tag{11}$$

Полученная зависимость η от τ напоминает уравнение для цепной разветвленной реакции [5]. Таким образом, цепная неразветвленная реакция может идти по кинетическому закону вырожденно-разветвленной реакции, если накопление продукта P приводит к замене менее активных радикалов более активными.

ЦЕПНАЯ ВЫРОЖДЕННО РАЗВЕТВЛЕННАЯ РЕАКЦИЯ С ЛИНЕЙНЫМ ОБРЫВОМ ЦЕПЕЙ

Рассмотрим более сложный случай цепной вырожденно-разветвленной реакции при линейном обрыве активных центров. Пусть исходный углеводород RH цепным путем превращается в продукт P, который обусловливает вырожденное разветвление. Для начального периода реакции можно пренебречь расходованием RH.

Тогда

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{RH}]\,\frac{k_0^{\text{p}}[\text{P}] + w_0}{k_{\text{обр}}}, \tag{12}$$

где k_0^{p} — константа скорости вырожденного разветвления, $k_{\text{обр}}$ — константа скорости линейного обрыва, w_0 — постоянная скорость инициирования свободных радикалов. Если этот же продукт приводит к замене более активных радикалов на менее активные, то $k = k_0\frac{1+a'[\text{P}]}{1+\beta'[\text{P}]}$, где $a' = (1-\gamma)\beta'$. Но может быть и так, что параллельно с P образуется продукт P′, приводящий к уменьшению k, которое в этом случае равно $k = k_0\frac{1+a''[\text{P}']}{1+\beta''[\text{P}']}$. Можно показать, что при параллельном образовании P и P′ $\text{P}' = \text{P}\cdot\text{const}$ и $k = k_0\frac{1+a'[\text{P}']}{1+\beta'[\text{P}']}$. Поэтому в обоих случаях уравнение (12) запишется в безразмерных координатах в виде

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1+a\eta}{1+\beta\eta}(\eta + \omega_0) \tag{13}$$

де

$$\eta = \frac{[P]}{[RH]}, \quad \tau = t\,[RH]\,\frac{k_0}{k_{обр}}, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{[RH]\,k_0^P}.$$

Проанализируем полученное выражение. Если торможения нет ($a = 0$), то кинетическая кривая $\eta = f(\tau)$ имеет автоускоряющийся вид и не имеет точки перегиба. При наличии торможения, когда $\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1 - a\eta}{1 + \beta\eta}(\eta - \omega_0)$, кривая $\eta = f(\tau)$ сохраняет свой прежний вид (т. е. идет с самоускорением и не имеет точки перегиба) при $\beta\gamma\omega_0 < 1$. При $\beta\gamma\omega_0 > 1$ на кривой $\eta = f(\tau)$ появляется точка перегиба, а в начальный период реакции ее скорость уменьшается. В этом случае скорость идущей реакции меньше начальной скорости окисления для $0 < \eta < \frac{\beta\gamma\omega_0 - 1}{\beta(1-\gamma)}$, а при $\eta > \frac{\beta\gamma\omega_0 - 1}{\beta(1-\gamma)}$ скорость реакции становится больше ω_0. На рис. 2 показаны кривые $\frac{d\eta}{d\tau}$ как функции от η при $\gamma = 0{,}9$ и различных β. Обращает на себя внимание кривая $\frac{d\eta}{d\tau}$ при $\beta = 11$. В этом случае по мере протекания реакции ее скорость почти не меняется. Следовательно, цепная вырожденно-разветвленная реакция при торможении ее продуктами может имитировать кинетический закон цепной неразветвленной реакции. Интегрируя уравнение (13), получаем:

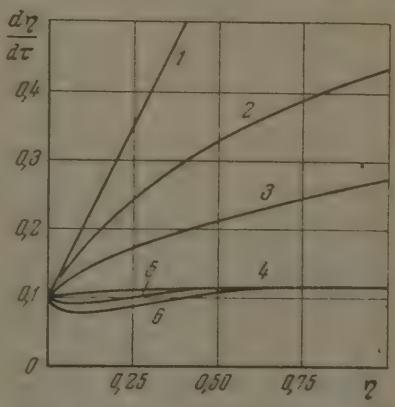


Рис. 2. Функция $\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1 + a\eta}{1 + \beta\eta}(\eta + \omega_0)$ при $\omega_0 = 0{,}1$, $a = 0{,}1$ и $1 - \beta = 0$; $2 - \beta = 2$; $3 - \beta = 5$, $4 - \beta = 11$, $5 - \beta = 15$, $6 - \beta = 20$

$$\ln\frac{\eta + \omega_0}{\omega_0(a\eta + 1)} + \frac{\beta}{a}\ln(a\eta + 1) - \omega_0\beta\ln\left(\frac{\eta}{\omega_0} + 1\right) = (1 - \omega_0 a)\tau.$$

ЦЕПНАЯ ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННАЯ РЕАКЦИЯ С КВАДРАТИЧНЫМ ОБРЫВОМ ЦЕПЕЙ

При квадратичном обрыве цепей имеем уравнение

$$\frac{dP}{dt} = k\,[RH]\sqrt{\frac{k_0^P\,[P] + w_0}{k_{обр}}}.$$

Учитывая уменьшение k с накоплением P и переходя к безразмерным координатам, получаем

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1 + a\eta}{1 + \beta\eta}\sqrt{\eta + \omega_0}, \tag{14}$$

где

$$\eta = \frac{[P]}{[RH]}, \quad \tau = t\,k_0\sqrt{\frac{k_0^P\,[RH]}{k_{обр}}}, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{[RH]\,k_0^P}.$$

Проанализируем общий вид кривой $\eta = f(\tau)$. Возможны следующие три случая: 1) кривая сохраняет автоускоряющийся вид и не имеет точек перегиба при $\gamma \leqslant {}^2/_3$ и $\omega_0\gamma\beta \leqslant {}^1/_2$; 2) в начальный период времени скорость реакции уменьшается и на кривой появляется точка перегиба при $\omega_0\gamma\beta > {}^1/_2$; 3) при $\gamma > {}^2/_3$ и $\omega_0\gamma\beta < {}^1/_2$ на кривой появляются две точки перегиба, причем в начале кривая имеет автоускоряющийся вид. Первые два случая аналогичны случаям вырожденно-разветвленной реакции при линейном обрыве цепей. Третий случай, когда реакция сначала ускоряется, затем замедляется, а потом опять ускоряется, характерен только для квадратичного обрыва.

Интегрирование уравнения (14) приводит к выражению

$$\sqrt{\eta+\omega_0}-\sqrt{\omega_0}-\frac{\gamma}{a\sqrt{\frac{1-\omega_0 a}{a}}}\left(\operatorname{arctg}\frac{\sqrt{\eta+\omega_0}}{\sqrt{\frac{1-\omega_0 a}{a}}}-\right.$$
$$\left.-\operatorname{arctg}\frac{\sqrt{\omega_0}}{\sqrt{\frac{1-\omega_0 a}{a}}}\right)=\frac{a}{2\beta}\tau.$$

Проведенный анализ самоторможения цепной реакции ее продуктами приложим и к другим случаям, таким, как окисление нескольких углеводородов и окисление углеводородов с добавками различных веществ. Он позволяет понять такие случаи, как ускоряющее действие добавок кислот и спиртов на окисление одних углеводородов [6, 7] и тормозящее действие тех же добавок на окисление других углеводородов [7, 8]. В первом приближении действие добавки данного вещества состоит из ускоряющего действия за счет зарождения активных центров и тормозящего действия из-за замены более активных радикалов на менее активные. Тормозящее действие характеризуется величинами a и β. Эти величины зависят не только от самого вещества, но и от окисляющегося углеводорода, прочности его наиболее уязвимой С—Н связи, активности радикала, ведущего окисление, температуры. Следовательно, соотношение между ускоряющим и тормозящим действием добавок данного вещества может резко меняться от углеводорода к углеводороду, и в одном случае преобладать тормозящее действие, а в другом — ускоряющее.

ЦЕПНАЯ ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННАЯ РЕАКЦИЯ С ОДНИМ ПРОМЕЖУТОЧНЫМ И ОДНИМ КОНЕЧНЫМ ПРОДУКТОМ

Ближе к реальным процессам окисления стоит схема с одним промежуточным и одним конечным продуктом: $RH \to P \to K$. В этой схеме исходный углеводород RH цепным путем превращается в продукт P, который обуславливает вырожденное разветвление и цепным путем превращается в конечный продукт K. При достаточно длинных цепях и их квадратичном обрыве для скорости образования продукта P получаем уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt}=(k[RH]-k^p[P])\sqrt{\frac{k_0^p[P]+w_0}{k_{обр}}},$$

где k и k^p — константы скорости реакции радикалов с RH и P соответственно. Полагая неизменной концентрацию RH и допуская, что изменение состава радикалов не меняет отношения $\frac{k}{k^p}$, получаем $\frac{d[P]}{dt}=$ $=(P_{макс}-[P])\,k^p\sqrt{\frac{k_0^p[P]+w_0}{k_{обр}}}$, где $P_{макс}=\frac{k[RH]}{k^p}$ и есть та предельная концентрация, к которой стремится продукт P в ходе реакции.

Рассмотрим торможение продуктом P (или образующимся параллельно продуктом P′). В этом случае, учитывая торможение в виде приближенной формулы, получаем:

$$\frac{d[P]}{dt} = (P_{\text{макс}} - [P])(1 - \delta'[P])\, k^P \sqrt{\frac{k_0^P[P] + w_0}{k_{0\text{бр}}}}$$

или в безразмерных переменных:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \eta)(1 - \delta\eta)\sqrt{\eta + \omega_0}, \tag{15}$$

где

$$\eta = \frac{[P]}{P_{\text{макс}}}, \quad \tau = tk^P\sqrt{\frac{k_0^P P_{\text{макс}}}{k_{0\text{бр}}}}, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{P_{\text{макс}} k_0^P}.$$

Пренебрегая ω_0 и интегрируя при начальных условиях: $\eta = \eta_0$ при $\tau = 0$, получаем:

$$\ln\left(\frac{1 + \sqrt{\eta_i}}{1 - \sqrt{\eta_i}} \cdot \frac{1 - \sqrt{\eta_0}}{1 + \sqrt{\eta_0}}\right) - \sqrt{\delta}\ln\frac{1 - \sqrt{\delta\eta_i}}{1 - \sqrt{\delta\eta_i}} = (1 - \delta)\tau \quad \text{при } \delta < 1,$$

$$\eta_i \leqslant \eta_{\text{пр}} = \frac{1 - \varepsilon}{\delta}.$$

Рассмотренный случай торможения промежуточным продуктом позволяет объяснить явление вырождения кинетических кривых при низкотемпературном окислении жидких углеводородов. Это явление заключается в том, что при низкотемпературном окислении углеводородов обычный ход кинетических кривых заменяется прямолинейным ходом после некоторого периода самоускорения реакции: происходит так называемое выпрямление кинетических кривых. Одновременно с этим наблюдается возрастание суммарной энергии активации процесса окисления. Оба эти факта находят свое объяснение при рассмотрении зависимости скорости образования продукта P от температуры. При отсутствии торможения уравнение (15) принимает вид:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \eta)\sqrt{\eta + \omega_0}.$$

Так как $\tau = at$, а $\eta = [P]/P_{\text{макс}}$, причем a и $P_{\text{макс}}$ связаны с температурой аррениусовской зависимостью, то изменение температуры должно приводить к трансформации кинетической кривой P по координатным осям, не меняя типа кривой, а суммарная энергия активации не будет зависеть от температуры.

Совсем иная картина получается при учете торможения продуктами реакции. Чем ниже температура, тем сильнее должна сказываться, во-первых, разница в активности между радикалами $\left(\gamma = \frac{k_0 - k_1}{k_0} = 1 - \frac{k_1}{k_0} = 1 - \text{const}\, e^{-\frac{E_1 - E_0}{RT}}\right)$ будет расти с понижением температуры, а константа $k = k_0\left(1 - \gamma\frac{\beta[P]}{1 + \beta[P]}\right)$ уменьшается; во-вторых, степень замены более активных радикалов на менее активные также будет возрастать с понижением температуры (так как $\beta = \frac{k_0'}{k_1[\text{KH}]} = \frac{\text{const}}{[\text{KH}]}\, e^{\frac{E_1 - E_0'}{RT}}$, $E_1 > E_0'$). Математически это будет выражаться в том, что с понижением температуры a и $P_{\text{макс}}$ будут уменьшаться, а δ будет возрастать, и тип кривой будет изменяться. На рис. 3 показаны кинетические

кривые P при разных температурах с температурным коэффициентом для $a = 2$, для $P_{макс} = 1,5$, для $\delta = 2$. Отчетливо видно, что с понижением температуры происходит спрямление кинетических кривых. Эффективная энергия активации будет возрастать с понижением температуры. Именно такие результаты были получены при изучении кинетики окисления циклогексана [9, 10].

Рассмотрим другой случай — торможение конечным продуктом. Торможение конечным продуктом слабо сказывается на кинетической кривой

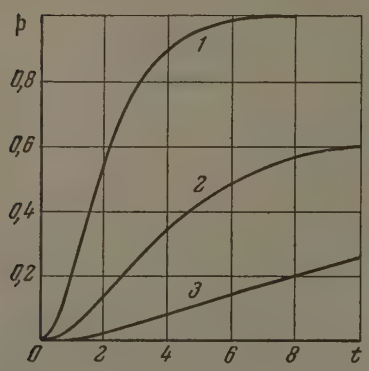


Рис. 3

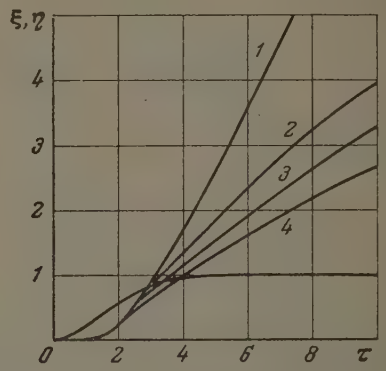


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые промежуточного продукта P при разных температурах: 1 — $P_{макс} = 1$, $t = \tau$ и $\delta = 0,2$; 2 — $P_{макс} = 0,67$, $t = 2\tau$ и $\delta = 0,4$; 3 — $P_{макс} = 0,445$, $t = 4\tau$ и $\delta = 0,8$

Рис. 4. Кинетические кривые для $\eta = \left(\frac{e^{\tau} - 1}{e^{\tau} + 1}\right)^2$ и для ζ при $a = 0,1\beta$ и 1 — $\beta = 0$, 2 — $\beta = 0,5$; 3 — $\beta = 1$; 4 — $\beta = 2$

промежуточного продукта (что можно показать) и гораздо сильнее на кинетической кривой самого конечного продукта. Для скорости образования продукта K при учете торможения можно написать уравнение:

$$\frac{d[K]}{dt} = k^{p}[P]\sqrt{\frac{k_0^{p}[P] + w_0}{k_{обр}}}\;\frac{1 + a'K}{1 + \beta'K}.$$

Переходя к безразмерным координатам, получаем:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1 + a\xi}{1 + \beta\xi}\,\eta\sqrt{\eta + \omega_0}, \qquad (16)$$

$$\xi = \frac{[K]^1}{P_{макс}}.$$

Для промежуточного продукта P тормозящее действие K можно не учитывать и, интегрируя уравнение $\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \eta)\sqrt{\eta + \omega_0}$ при $\omega_0 \ll 1$, получаем: $\eta = \left(\frac{e^{\tau} - 1}{e^{\tau} + 1}\right)^2$. Если торможения нет, то, интегрируя уравнение (16) при $a = 0$, $\beta = 0$ и $\omega_1 \ll 1$, получаем: $\xi = \tau + 2\ln\frac{e^{\tau} + 1}{e^{\tau}} + 4\frac{e^{\tau}}{(e^{\tau} + 1)^2} - (1 + 2\ln 2)$. При $\tau \to \infty$, $\xi \to \tau - 2,39$.

В случае торможения зависимость ξ от τ получается в неявном виде

$$\xi - \frac{\beta - a}{a\beta} \ln (1 + a\xi) = \frac{a}{\beta} \left[\tau - 2{,}39 + 2 \ln \frac{e^{\tau} + 1}{e^{\tau}} + 4 \frac{e^{\tau}}{(e^{\tau} + 1)^2} \right].$$

График $\xi = f(\tau)$ при различных a и β показан на рис. 4. Кинетические кривые такого типа часто встречаются при окислении углеводородов. В частности, такой вид имеет кинетическая кривая накопления адипиновой кислоты при окислении циклогексана [4], причем опытами с добавками меченных изотопом C^{14} циклогексанола и циклогексанона показано, что скорость выгорания этих продуктов уменьшается по мере протекания реакции, т. е. наблюдается торможение реакции.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ В ХОДЕ РЕАКЦИИ СОСТАВА РАДИКАЛОВ НА РАВНОВЕСНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

В предыдущем разделе было показано, что концентрация промежуточного продукта, который образуется и расходуется цепным путем, стремится к определенному пределу $P \to P_{макс} = k[RH]/k^P$. По достижении этого предела концентрация продукта P становится кинетически равновесной, так как скорость его образования делается равной скорости его расходования. Если отношение k/k^P не меняется по ходу реакции, то концентрация продукта P, достигнув максимума, должна уменьшаться пропорционально расходованию углеводорода. Так как отношение k/k^P зависит от состава радикалов, то в общем случае равновесная концентрация $P_{макс}$ должна меняться с изменением состава радикалов в ходе реакции. В таких случаях должно наблюдаться отклонение от симбатности в ходе кинетической кривой продукта P и кинетической кривой RH после достижения максимума продуктом P. Такие случаи действительно наблюдаются на опыте.

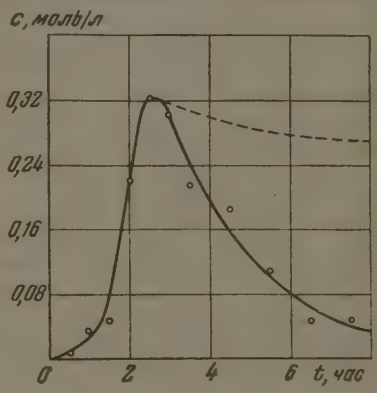


Рис. 5. Кинетическая кривая гидроперекиси циклогексила при окислении циклогексана при 150°. Пунктиром показано, как должна идти кинетическая кривая перекиси при неизменном отношении k/k^P

В качестве примера на рис. 5 показана кинетическая кривая гидроперекиси циклогексила, образующейся при окислении циклогексана, а пунктиром показано, как она должна идти при неизменном отношении k/k^P. Так как промежуточный продукт P обуславливает скорость инициирования цепей, то изменение его концентрации в ходе реакции есть автоматически изменение скорости инициирования неразветвленных цепей. Таким образом в целом получается следующая картина. Продукты окисления, накапливаясь в углеводороде, изменяют состав радикалов, что приводит к изменению как длины неразветвленной цепи ν, так и скорости инициирования цепей через величину равновесной концентрации промежуточного продукта $P_{макс}$.

Четкие указания на наличие торможения в реакциях окисления жидких углеводородов получены недавно в работах по изучению проведения молекулярных промежуточных продуктов (спирта, кетона, жирных кислот) в среде окисляющихся углеводородов методом меченых атомов [4, 11]. В этих работах показано, что константы скорости окисления этих продуктов уменьшаются по мере протекания реакции окисления

углеводорода. Аналогичный результат получен при изучении распад перекиси образующейся при окислении *н*-декана, в среде окисленного углеводорода при различных глубинах окисления [12].

Перечисленные выше и целый ряд других опытных данных убедительно говорят о том, что явление самоторможения цепных реакций широко распространено и заслуживает тщательного изучения. Изложенный выше подход к вопросам самоторможения медленно развивающихся цепных реакций представляет лишь первое приближение. В реальных процессах окисления образуется не один, а целый ряд продуктов, каждый из которых вносит свою долю в изменение состава радикалов, и, следовательно, в изменение длины неразветвленной цепи ν. Поэтому рассмотренные в этой работе наиболее простые случаи цепных реакций являются грубым приближением к реальным процессам окисления. Тем не менее, уже это приближение позволяет в ряде случаев дать количественное описание кинетических закономерностей, наблюдаемых на опыте.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что накопление в среде окисляющегося углеводорода продуктов его окисления должно приводить к изменению средних значений констант скоростей реакций радикалов с углеводородом и промежуточными продуктами. Получена зависимость таких констант от концентрации продукта реакции.

2. Рассмотрена схема цепной неразветвленной реакции с учетом изменения активности радикалов в ходе реакции. Показано, что с накоплением менее активных радикалов возможна имитация наблюдаемого на опыте мономолекулярного закона в особой форме, а при появлении более активных радикалов цепная неразветвленная реакция имитирует кинетический закон цепной вырожденно-разветвленной реакции.

3. Проанализированы различные случаи цепной вырожденно-разветвленной реакции. Показано, что вырожденно-разветвленная реакция может имитировать кинетический закон цепной неразветвленной реакции. Дано объяснение противоположному действию добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородов и явлению вырождения кинетики низкотемпературного окисления жидких углеводородов.

4. Сделан вывод о влиянии состава продуктов окисления на кинетически равновесную концентрацию промежуточного продукта, ответственного за вырожденное разветвление.

Поступила
11. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эммануэль, Сборник «Вопросы химической кинетики», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 137.
2. Н. М. Эммануэль, Ученые записки МГУ, вып. 174, 1955.
3. Н. Н. Семенов, «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955.
4. И. В. Березин, В. Г. Дзантиев, И. Ф. Казанская, Л. Н. Синочкина, Н. М. Эммануэль, Журн. физ. химии **31**, 554, 1957.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
6. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн. «Окисляемость минеральных масел», Гостоптехиздат, М., 1946.
7. C. F. Frye, C. B. Kreschmer, R. Wiebe. Ind. End. Chem., **46**, 1516, 1954.
8. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов, Журн. прикл. хим., **28**, 1332, 1955.
9. И. В. Березин, Кандидатская диссертация МГУ, Москва, 1953.
10. Е. Т. Денисов, Н. М. Эммануэль, Журн. физ. химии **30**, 2327, 1956.
11. И. В. Березин, Л. Г. Вартанян, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Н. М. Эммануэль, Журн. физ. химии, **31**, 554, 1957.
12. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эммануэль, Журн. физ. химии, **30**, 856, 1956.

THE CAUSES FOR THE AUTORETARDATION OF SLOWLY DEVELOPING CHAIN REACTIONS

E. T. Denisov (Moscow)

Summary

It has been shown that the accumulation of oxidation products in a hydrocarbon oxidizing medium should change the mean values for the rate constants of the reaction between radicals with the hydrocarbon and the intermediate products. The constants have been correlated with the concentrations of the reaction products.

The schematic representation of an unbranched chain reaction has been examined with account of the change in radical activity in the course of the reaction. It has been shown that with the accumulation of the less active radicals the experimentally observed monomolecular law in a particular form may be imitated, whereas on the appearance of the more active ones the unbranched chain reaction imitates the kinetics of degenerate chain branching.

An analysis has been made of various cases of the degenerate chain branching reaction. It has been shown that this reaction may imitate the kinetics of unbranched chains. An interpretation has been proposed of the reverse effect of the addition of certain substances in the oxidation of various hydrocarbons and of the degeneration of the low temperature oxidation of liquid hydrocarbons.

It has been inferred that the composition of the oxidation products affects the kinetic equilibrium concentration of the intermediate product responsible for the degenerate branching.

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БУТИЛЕНА НА ХРОМОВО-АЛЮМИНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. Д. Любарский, С. К. Ермакова и С. Я. Пшежецкий

В работе [1] нами была исследована кинетика каталитической реакции дегидрирования *н*-бутана в бутилен. При этом выяснилась необходимость в учете обратной реакции — гидрирования бутилена. В указанной работе было проведено ограниченное число измерений скорости реакции гидрирования бутилена, необходимых для внесения поправки при вычислении константы скорости реакции дегидрирования бутана.

Позднее кинетика гидрирования бутилена была нами изучена более подробно; результаты излагаются в этой статье.

Кинетика гидрирования бутиленов исследовалась ранее на железе [2] и никеле [3, 4]. В этих работах были получены различные данные о зависимости скорости реакции от давления компонентов. На железном катализаторе [2] скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода в степени 0,6 и не зависит от давления бутилена. На никеле [3] при давлениях ниже 100 *мм* рт. ст. скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода и бутилена в степени 0,5, а при избытке водорода — пропорциональна давлению бутилена и не зависит от давления водорода. В другой работе [4] найдено, что скорость гидрирования на никеле пропорциональна давлению водорода и не зависит от давления бутилена. Кажущаяся энергия активации, найденная в этих работах, составляет около 3000 *кал/моль*. при температурах от—29° до + 135°С. Для гидрирования пропилена на меди [5] энергия активации равна 10460 *кал/моль* в интервале 46—75°С. Скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода и падает с увеличением давления пропилена.

На окисных катализаторах кинетика гидрирования бутилена не исследовалась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений. Кинетика реакции изучалась проточным методом. Варьировались скорости потока и состав исходной смеси газов при постоянном давлении. Измерение концентраций бутилена и водорода осуществлялось разбавлением азотом. Температурный интервал 220—340°С был выбран с таким расчетом, чтобы степени превращения были достаточными для необходимой точности анализа, и в то же время реакция дегидрирования образующегося бутана практически не имела места. Применялась равновесная смесь нормальных бутиленов, образующаяся при дегидратации бутилового спирта на окиси алюминия при 400°С. Все применяемые газы тщательно очищались и сушились. Катализатор применялся в виде зерен размером 0,8—0,9 *мм*. Скорость реакции измерялась по количеству непрореагировавшего бутилена, который определялся в прошедшей через катализатор смеси газа поглощением сернокислым раствором сульфата ртути. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой и потенциометром с точностью ± 0,5°С.

Экспериментальная установка и детали методики были такими же, как в работе [1].

В связи с большой чувствительностью хромово-алюминиевого катализатора к следам влаги и кислорода, а также к условиям обработки, тренировка катализатора перед каждым опытом была строго стандартизирована. Это позволило иметь удовлетворительное постоянство активности катализатора и воспроизводимость результатов. Тренировка катализатора перед каждым опытом производилась при постоянных условиях регенерации, продувки азотом и водородом (30 мин. при 500°С) при постоянной скорости потока и охлаждении в токе водорода. В каждом опыте пропускалось одинаковое количество бутилена. Продолжительность опыта была кратковременной, чтобы не происходило падения активности катализатора. Пробы для анализа отбирались после достижения стационарных условий опыта.

Так как реакция гидрирования экзотермична, было существенно убедиться в отсутствии влияния на реакцию возможных локальных разогревов катализатора. Для этого катализатор разбавлялся 4—5 раз кварцем. Полученные в этих опытах величины практически совпадали с результатами опытов без разбавления катализатора, что указывает на изотермичность условий.

Учитывая, что реакция гидрирования является сравнительно быстрой, можно было ожидать искажений кинетики, в результате торможения процесса диффузией. Поэтому необходимо было найти условия, в которых наложение диффузии не имело бы места.

Были проведены измерения скорости реакции на образцах катализатора с различными размерами гранул. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, наблюдается зависимость скорости реакции от величины гранул катализатора, что указывает на возможность диффузионного торможения. Однако при размерах гранул меньше 1 *мм* скорость реакции уже мало зависит от их величины. Поэтому все измерения проводились на катализаторе с размером гранул 0,8—0,9 *мм*.

Таблица 1

Влияние размера зерен катализатора на степень превращения бутилена

Температура опыта, °С	Диаметр гранул, *мм*	Степень превращения бутилена
340	3,5	0,190
	1,5	0,215
	0,4	0,220
400	3,5	0,205
	1,5	0,245
	0,8	0,257
	0,4	0,255

Результаты измерений. Полученные данные для зависимости степени превращения бутилена от давления, скорости потока и температуры приведены в табл. 2. Приведенные значения α являются средними арифметическими из нескольких опытов. Как показал расчет, полученные данные удовлетворяют следующему уравнению скорости реакции:

$$w = kc_б^{0,5}c_в, \qquad (1)$$

где w — скорость реакции гидрирования бутилена; k — константа скорости гидрирования; $c_б$ — концентрация бутилена; $c_в$ — концентрация водорода.

Приводим расчет опытных данных по уравнению (1). Для интегрирования уравнения удобно заменить переменные концентрации $c_б$ и $c_в$ через степень превращения одного вещества и начальные концентрации компонентов. Введем следующие обозначения:

Степень превращения бутилена

$$\alpha_б = \frac{c_б^0 - c_б}{c_б^0}. \qquad (2)$$

Степень превращения водорода

$$\alpha = \frac{c_в^0 - c_в}{c_в^0}, \qquad (2')$$

где $c_б^0$ и $c_в^0$ — соответствующие начальные концентрации бутилена и водорода.

Для данной реакции справедливо соотношение:

$$\alpha_в = \sigma\alpha_б, \qquad (3)$$

где

$$\sigma = c_б^0 / c_в^0.$$

Так как реакция идет с изменением объема, то скорость потока газа следующим образом связана со степенью превращения бутилена:

$$v = v_0(1 - N_б^0\alpha_б), \qquad (4)$$

где v_0 — скорость газового потока на входе в слой катализатора, $N_б^0$ — начальная молярная доля бутилена.

Таблица 2

Температура, °К	Начальные парциальные давления, *атм*		Начальные концентрации *моль/л·10³*		Начальная скорость потока, *v* *см³/сек*	Степень превращения бутилена, *α*	*k*	$k_{ср}$	Примечание
	бутилен	водород	бутилен	водород					
493°	0,25	0,25	6,2	6,2	1,61	0,092	2,05		σ=1
	0,25	0,25	6,2	6,2	2,49	0,060	1,96		σ=1
	0,25	0,25	6,2	6,2	3,26	0,047	2,03	2,02	σ=1
533°	0,25	0,25	5,7	5,7	2,46	0,125	4,49		σ=1
	0,25	0,25	5,7	5,7	3,26	0,098	4,56		σ=1
	0,25	0,25	5,7	5,7	4,95	0,073	5,10		σ=1
	0,25	0,25	5,7	5,7	6,52	0,050	4,52	4,5	σ=1
573°	0,25	0,25	5,30	5,30	2,44	0,21	8,35		σ=1
	0,25	0,25	5,30	5,30	3,28	0,162	8,30		σ=1
	0,25	0,25	5,30	5,30	4,95	0,113	8,40		σ=1
	0,25	0,25	5,30	5,30	6,49	0,090	8,57	8,40	σ=1
	0,25	0,25	5,3	5,3	3,26	0,160	8,40		σ=1
	0,35	0,25	7,5	5,3	3,28	0,140	8,42		σ>1
	0,45	0,25	9,6	5,3	3,28	0,125	8,87		σ>1
	0,55	0,25	11,7	5,3	3,26	0,115	8,45		σ>1
	0,75	0,25	15,9	5,3	3,21	0,100	7,64	8,37	σ<1
	0,15	0,25	3,2	5,3	5,0	0,145	8,42		σ=1
	0,25	0,25	5,3	5,3	5,0	0,115	8,60		σ>1
	0,35	0,25	7,4	5,3	4,95	0,103	8,76		σ>1
	0,45	0,25	9,6	5,3	4,93	0,085	8,23	8,50	σ>1
	0,25	0,15	5,3	3,18	5,0	0,070	8,36		σ=1
	0,25	0,25	5,3	5,3	5,0	0,115	8,60		σ<1
	0,25	0,35	5,3	7,4	5,0	0,150	8,17		σ<1
	0,25	0,45	5,3	9,6	4,93	0,185	7,80		σ<1
	0,25	0,55	5,3	11,7	4,93	0,241	8,40		σ<1
	0,25	0,75	5,3	15,9	4,90	0,485	7,30	8,11	σ<1
	0,15	0,15	3,2	3,2	5,0	0,09	8,8		σ=1
	0,25	0,25	5,3	5,3	5,0	0,117	8,7		σ=1
	0,40	0,40	8,5	8,5	4,97	0,135	8,14		σ=1
	0,50	0,50	10,6	10,6	4,95	0,140	7,60	8,30	σ=1
593°	0,25	0,25	5,15	5,15	2,44	0,265	11,3		σ=1
	0,25	0,25	5,15	5,15	3,25	0,207	11,13		σ=1
	0,25	0,25	5,15	5,15	4,90	0,142	10,93		σ=1
	0,25	0,25	5,15	5,15	6,54	0,110	10,95	10,05	σ=1
613°	0,25	0,25	4,97	4,97	4,85	0,203	16,5		σ=1
	0,25	0,25	4,97	4,97	5,85	0,168	15,9		σ=1
	0,25	0,25	4,97	4,97	6,64	0,160	17,1		σ=1
	0,25	0,25	4,97	4,97	8,85	0,122	16,8		σ=1
	0,25	0,25	4,97	4,97	10,90	0,106	17,0	16,7	σ=1
	0,15	0,25	2,98	4,97	8,85	0,140	14,7		σ<1
	0,25	0,25	4,97	4,97	8,85	0,122	16,8		σ=1
	0,35	0,25	6,96	4,97	8,85	0,103	16,2		σ>1
	0,45	0,25	8,94	4,97	8,77	0,090	16,3		σ>1
	0,55	0,25	10,95	4,97	8,77	0,085	17,0	16,2	σ>1
	0,25	0,15	4,97	2,98	8,93	0,073	16,7		σ>1
	0,25	0,25	4,97	4,97	8,85	0,122	16,8		σ=1
	0,25	0,35	4,97	6,96	8,85	0,165	16,4		σ<1
	0,25	0,40	4,97	7,95	8,77	0,190	16,5		σ<1
	0,25	0,50	4,97	9,94	8,77	0,220	15,4		σ<1
	0,25	0,60	4,97	11,90	8,70	0,270	16,0	16,3	σ<1

Сочетание уравнений (2), (3) и (4) приводит к следующим выражениям для переменных концентраций:

$$c_б = c_б^0 \frac{1 - \sigma_б}{1 - N_б^0 \alpha_б}, \tag{5}$$

$$c_в = c_в^0 \frac{1 - \sigma\alpha_б}{1 - N_б^0 \alpha_б}. \tag{6}$$

Определим скорость реакции следующим образом*:

$$w = -\frac{d(vc)}{sdL} = c_б^0 v_0 \frac{d\alpha}{sdL}, \tag{7}$$

где s — свободное сечение слоя катализатора, L — длина слоя.

Подставляя (5), (6) и (7) в (1) и интегрируя, получаем

$$I = \int_0^\alpha \frac{(1 - N_б^0 \alpha)^{1,5} d\alpha}{(1-\alpha)^{0,5}(1-\sigma\alpha)} = \frac{ksc_в}{v_0 c_б^{0,5}} \int_0^L dL. \tag{8}$$

Константа скорости реакции равна

$$k = \frac{\sqrt{c_б^0}}{c_б^0} \frac{I}{t}, \tag{9}$$

где

$$t = \frac{sL}{v_0}.$$

Для упрощения вычисления интеграла I допустимо пренебречь изменением объема газа вследствие реакции**. Тогда

$$I = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{0,5}(1-\sigma\alpha)}. \tag{10}$$

Интеграл (10) имеет следующие значения:

при $\sigma = 1$

$$I = 2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - 1\right); \tag{11}$$

при $\sigma < 1$

$$I = \frac{2}{\sqrt{\sigma(1-\sigma)}}\left[\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{\sigma}{1-\sigma}} - \operatorname{arctg}\sqrt{\frac{\sigma(1-\alpha)}{1-\sigma}}\right], \tag{12}$$

при $\sigma > 1$

$$I = -\frac{1}{i\sqrt{\sigma(1-\sigma)}} \ln \frac{1-\sigma-\sigma(1-\alpha)+2i\sqrt{\sigma(1-\sigma)(1-\alpha)}}{(1-\sigma\alpha)(1-2\sigma)+2i\sqrt{\sigma(1-\sigma)}}. \tag{13}$$

Величины k, вычисленные по уравнениям (9), (11), (12) и (13), приведены в последнем столбце табл. 2; постоянство k показывает, что уравнение (1) хорошо удовлетворяет опытным данным. На рис. 1 и 2 приведены зависимости, рассчитанные по уравнению (1), точки — экспериментальные данные.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg k$ от $1/T$, построенная по средним значениям k. Вычисленная из угла наклона прямой величина кажущейся энергии активации для области температур 220—340° С равна 10000 ± 1000 *кал/моль*. Выше 400° С температурный коэффициент реакции уменьшается, и для области высоких температур он соответствует энергии активации около 2500 *кал/моль*.

Обычно такого рода отклонения от линейной зависимости $\lg k - 1/T$ происходят при наложении на кинетику диффузии реагирующих ве-

---

* Далее, для простоты, индекс б при $\alpha_б$ опускаем.

** Действительно при максимальной степени превращения $\alpha = 0,30$ и $N_б^0 = 0,25$, $v/v_0 = 0,925$. В большинстве же опытов, приведенных в табл. 2, отклонение не превышает 3—5%.

ществ к работающей поверхности катализатора. Однако рассмотрение данных не дает оснований считать, что это искажение аррениусовской зависимости при температурах выше 340° С обусловлено диффузией. Прежде всего на это указывает отсутствие зависимости скорости реакции от размеров зерен катализатора ниже 1 *мм*. Расчет экспериментальных данных для этих температур, в предположении, что реакция тормозится внешней молекулярной диффузией, не дает удовлетворительного постоянства константы скорости уравнения первого порядка.

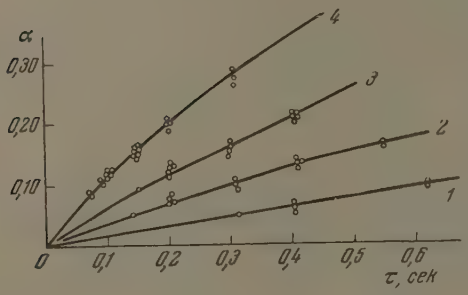


Рис. 1

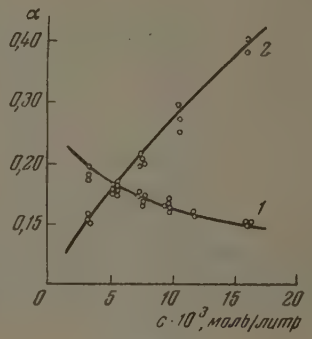


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения бутилена от скорости газового потока. По уравнению (1) рассчитаны кривые *1* — 220°; *2* — 260°, *3* — 300°; *4* — 340° точки — экспериментальные данные

Рис. 2. Зависимость степени превращения бутилена *1* — от концентраций бутилен и *2* — водорода

Точно так же, плохо выполняется уравнение скорости реакции, транс формированное на основе теории диффузионной кинетики, исходя и предположения, что реакция идет во внутренней диффузионной области и диффузия в порах катализатора является кнудсеновской. В то же время как это видно по данным, приведенным в табл. 3, в области высоких тем

Таблица 3

Температура, °К	Начальные парциальные давления, *атм*		Начальные концентрации, *моль·10³*		Начальная скорость потока *v*, *см³/сек*	Степень превращения бутилена, *α*	*k*	$k_{ср}$	Примечание
	бутилен	водород	бутилен	водород					
673°	0,25	0,25	4,53	4,53	4,92	0,22	19,2		σ=1
	0,25	0,25	4,53	4,53	6,56	0,18	20,3		σ=1
	0,25	0,25	4,53	4,53	8,90	0,15	22,0		σ=1
	0,25	0,25	4,53	4,53	11,0	0,115	20,6		σ=1
	0,25	0,25	4,53	4,53	13,70	0,095	20,8	20,6	σ=1
	0,15	0,25	2,72	4,53	9,00	0,178	22,3		σ<1
	0,25	0,25	4,53	4,53	9,00	0,150	22,1		σ=1
	0,35	0,25	6,36	4,53	9,00	0,130	22,8		σ>1
	0,45	0,25	8,15	4,53	9,00	0,115	22,6		σ>1
	0,55	0,25	10,00	4,53	9,00	0,105	22,7	22,5	σ>1
	0,25	0,15	4,53	2,72	9,00	0,095	22,2		σ>1
	0,25	0,25	4,53	4,53	9,00	0,150	22,1		σ=1
	0,25	0,40	4,53	7,25	9,00	0,227	23,0		σ<1
	0,25	0,50	4,53	9,06	9,00	0,270	22,7		σ<1
	0,25	0,60	4,53	10,9	9,00	0,320	23,9	22,7	σ<1

ператур так же хорошо выполняется уравнение кинетики реакции (1), как и для низких температур.

Объяснение излома прямой $\lg k - 1/T$, по-видимому, следует искать в прогрессирующем, с повышением температуры, осмолении катализатора, вследствие полимеризации бутилена, и блокировки все возрастающей части его пор и поверхности. Это должно привести к изменению температурного коэффициента скорости реакции*.

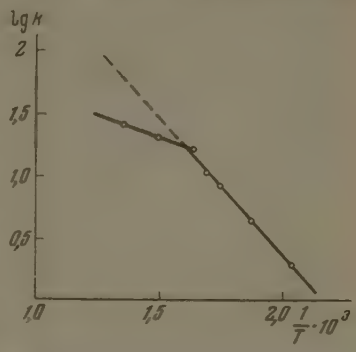


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от температуры

Для проверки этого предположения мы исследовали зависимость величины осмоления катализатора от температуры. Количество отложившихся продуктов осмоления определялось по количеству CO_2, образующегося при их сжигании.

Результаты этих измерений приведены в табл. 4. Эти данные сопоставлены с отношением рассчитанных констант скорости $k_{теор}$ (принимая $E = 10000$ *кал/моль*) с фактическими значениями констант при этих температурах $k_{оп}$.

Как видно из данных табл. 4, относительное уменьшение констант скорости имеет тот же порядок величины, что и относительное осмоление катализатора, которое, как видно из данных, сильно растет с повыше-

Таблица 4

t, °C	Относительное осмоление катализатора	$k_{теор} / k_{оп}$
300	1,0	1,0
400	1,55	1,45
500	2,6	2,7

нием температуры. Таким образом причина излома прямой $\lg k - 1/T$, по-видимому, заключается в уменьшении активности катализатора, которое выражается в кажущемся уменьшении температурного коэффициента реакции.

СООТНОШЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ БУТИЛЕНА С КИНЕТИКОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТАНА И РАВНОВЕСИЕМ $C_4H_{10} \rightleftarrows C_4H_8 + H_2$

Для кажущейся энергии активации дегидрирования бутана в работе [1] было получено значение 40000 ± 1000 *кал/моль*. Сопоставляя эту величину с кажущейся энергией активации реакции гидрирования бутилена, для теплового эффекта реакции дегидрирования получаем

$$Q = E_{дег} - E_{гидр} = 40000 - 10000 = 30000 \text{ кал/моль}.$$

Эта величина достаточно хорошо согласуется с значениями теплового эффекта реакции, определенными Кистяковским [6].

---

* Образование углеродистого остатка на катализаторе, по-видимому, является следствием реакции полимеризации бутилена, протекающей наряду с другими процессами на поверхности катализатора. В присутствии водорода полимеризация в значительной мере подавляется.

С учетом температурного коэффициента теплоемкостей при 350° С для гидрирования 1-бутилена им получено $Q = 31726$; для *цис*-2-бутилена $Q = 29000$; для *транс*-2-бутилена $Q = 29955$ *кал/моль*.

Соотношение полученных для обеих реакций кинетических уравнений приводит к закону действующих масс: согласно уравнению (1) статьи [1] скорость дегидрирования бутана

$$w_{д} = k_{д} \frac{c_{бут}}{\sqrt{c_{б}}}, \tag{14}$$

где $c_{бут}$ и $c_{б}$ — концентрации бутана и бутилена соответственно.

Из условия равновесия $w_{гидр} = w_{дег}$ получаем

$$K_{р} = \frac{k_{дег}}{k_{гидр}} = \frac{c_{б} c_{в}}{c_{бут}} \; моль \; см^{-3}, \tag{15}$$

где $K_{р}$ — константа равновесия

Таким образом, полученные уравнения кинетики прямой и обратной реакций выполняются вплоть до равновесия.

Представляет интерес сопоставить значения константы равновесия, вычисленные из отношения констант скорости прямой и обратной реакций с величинами, вычисленными теоретически [7], а также с установленными экспериментально [8].

Результаты такого сопоставления приведены в табл. 5. Значения, приведенных в табл. 5 констант скоростей реакции дегидрирования и гидрирования рассчитывались по уравнениям

$$k_{г} = 5{,}7 \cdot 10^{4} e^{-10000/RT} \text{ моль}^{-0,5}, \text{ см}^{1,5}, \text{ сек}^{-1}; \tag{16}$$

$$k_{д} = 6{,}9 \cdot 10^{9} e^{-40000/RT} \text{ моль}^{0,5}, \text{ см}^{-1,5}, \text{ сек}^{-1}. \tag{17}$$

Таблица 5

Температура °К	$k_{д}$	$k_{г}$	$K_{р} = \frac{k_{д}}{k_{г}} \cdot RT$	Константы равновесия (теорет.)				$K_{р}$ (опытная)
				2-*транс*-бутен	2-*цис*-бутен	1-бутен	Сумма	
400	$6{,}73 \cdot 10^{-4}$	32	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}82 \cdot 10^{-3}$	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$
450	$5{,}35 \cdot 10^{-3}$	53,3	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
500	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	87,8	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$8{,}45 \cdot 10^{-2}$	$13{,}7 \cdot 10^{-3}$
550	0,186	125,0	0,100	0,120	0,076	0,066	0,262	0,424

Константа равновесия вычислялась из соотношения

$$K_{р} = \frac{k_{д}}{k_{г}} RT, \; атм. \tag{18}$$

Сопоставление данных показывает, что величины констант равновесия, рассчитанные из кинетических данных по уравнению (18), по порядку величины согласуются с теоретическими и опытными значениями констант равновесия дегидрирования бутана*.

Эффективная скорость реакции дегидрирования бутана, с учетом обратной реакции, дается уравнением:

$$w_{эфф} = k_{д} \frac{c_{бут}}{c_{б}^{0,5}} - k_{г} c_{б}^{0,5} c_{в}. \tag{20}$$

* Когда образуется равновесная смесь изомеров при дегидрировании бутана или гидрируется равновесная смесь изомеров бутилена (что имеет место в данном случае), отношение измеренных констант скоростей прямой и обратной реакции в общем случае не будет равно суммарной константе равновесия.

Практическое соотношение между этими двумя реакциями иллюстрируется рис. 4, на котором приведены вычисленные значения скорости при разных температурах и давлении бутана, равном 1 *атм*.

При расчете скорости гидрирования при высоких температурах использовано значение $k_{оп}$, соответствующее реакции на катализаторе с пониженной активностью, т. е. — верхней части прямой рис. 3.

Скорость реакции гидрирования вычислялась для значений концентраций бутилена, образующегося при дегидрировании бутана в данных условиях. Точки пересечения кривых скорости дегидрирования бутана и гидрирования образующегося бутилена дают температуру, при которой достигается равновесное превращение*.

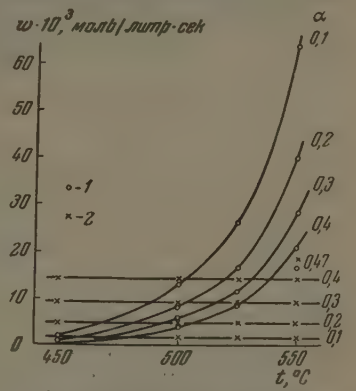


Рис. 4. Эффективные скорости реакции дегидрирования бутана и гидрирования образующегося бутилена, вычисленные по уравнению (20). По оси абсцисс — температура в °С. Цифры у кривых обозначают степень дегидрирования бутана, для которой рассчитаны скорости реакции дегидрирования и гидрирования. *1* — реакция дегидрирования; *2* — реакция гидрирования

В статье [9] нами была сделана попытка, основываясь на данных о кинетике двух идентичных последовательных реакций дегидрирования бутан — бутилен — бутадиен, построить схему их механизма, рассматривая поверхность катализатора как эффективно однородную, а реакцию—протекающую стационарно, т. е. без учета побочных реакций.

Выведенные из предположенной схемы реакции уравнения кинетики согласовались с экспериментальными зависимостями, поэтому предложенный вариант следует рассматривать как одну из вероятных схем механизма процесса.

Иная схема механизма этих реакций, основанная на допущении адсорбционного равновесия, предложена А. А. Баландиным [10]; однако, как было показано в этой работе, полученные авторами конечные уравнения кинетики реакций дегидрирования бутана и бутилена по форме сходны с полученными нами. Таким образом кинетические данные не позволяют сделать выбор между возможными схемами механизмами этих реакций.

Вопрос о механизме реакций дегидрирования бутана и бутилена рассматривается в недавно появившейся работе А. А. Баландина, М. Б. Нейман и др. [11], которыми получены новые данные по этому вопросу с помощью меченого углерода, для дегидрирования при разбавлении водяным паром.

Полученные в настоящей работе данные о кинетике гидрирования бутилена были проанализированы с точки зрения принятой в работе [9], а также других возможных схем механизма реакции.

Это рассмотрение не дало оснований однозначно предпочесть какую-либо из возможных схем механизма реакции, хотя и не было получено противоречий с предположенным ранее механизмом реакции дегидрирования бутана.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика гидрирования бутилена на хромово-алюминиевом катализаторе в интервале температур 220—400° С.

---

* Например, равновесное превращение бутана $\alpha = 0,4$ достигается при температуре 535°; при 550° С равновесное превращение $\alpha = 0,47$.

2. Полученные данные соответствуют уравнению скорости реакци $w = kp_{в}p_{б}^{0,5}$.

Энергия активации равна 10000 ± 1000 *кал/моль*.

3. В сочетании с уравнением скорости дегидрирования бутана, уста новленным ранее, это уравнение приводит к условию равновесия систем бутан — бутилен — водород.

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций по порядк величины соответствует значениям константы равновесия.

Таким образом установленные уравнения кинетики реакции гидри рования бутилена и дегидрирования бутана справедливы вплоть до ра новесия.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
12. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен и С. Я. Пшежецкий Журн. физ. химии, 28, 1272, 1954.
2. P. H. Emmett a. J. Gray, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1338, 1944.
3. Taylor a. Diebeler, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 1036. 1951.
4. G. H. Twigg, Trans. Farad. Soc., 35, 934, 1939.
5. M. V. Sussman, Ch. Potter, Ind. Eng. Chem., 46, 457, 1954.
6. Kistiakowsky, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 876, 1935.
7. Aston и др., Journ. Chem. Phys., 14, 78, 1946.
8. Frey a. Huppke. Ind. Eng. Chem., 25, 54, 1933.
9. С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова и С. К. Мериляйнен, Журн. физ. химии, 28, 1458, 1954.
10 А. А. Баландин, Журн. физ. химии, 31, 745, 1957.
11. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, 2 157 1957.

THE KINETICS OF BUTYLENE HYDROGENATION ON A CHROMIA-ALUMINA CATALYST

G. D. Lubarskyĭ, S. K. Ermakova and *S. Ya. Pshezhetskyĭ (Moscow)*

Summary

The kinetics of hydrogenation of butylene on a chromia — alumina catalyst were investigated over the temperature range 220°—400°. The reaction rate is described by the equation $W = KC_{b}C_{н}$, where C_{b} and $C_{н}$ are the butylene and hydrogen concentrations. The apparent activation energy of the process $E = 10\,000 \pm 1000$ *cal/mole*.

In combination with the previously derived equations for the rate of dehydrogenation of butane, this equation leads to conditions for the chemical equilibrium of the system butane-butylene-hydrogen. The ratio of the rate constants of the forward and reverse reactions corresponds in the order of magnitude to the values for the equilibrium constants.

The difference in the activation energy of these processes is 30 000 *cal/mole*, which corresponds to the heat effect of the reaction.

The kinetic equations derived here for the hydrogenation of butylene and the dehydrogenation of butane thus hold up to the point of equilibrium.

The rate equations for the forward and reverse reactions make it possible to calculate the actual degree of butane to butylene conversion at various temperatures and pressures.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР В ОБЛАСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

*Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин**

Равновесие жидкость — пар удобно характеризовать величиной коэффицента разделения α, который для бинарных систем определяется выражением

$$\alpha = \frac{y_1 / y_2}{x_1 / x_2}, \tag{1}$$

где y_1 и y_2 — содержание соответственно 1 и 2 компонентов в фазе, более богатой первым компонентом (если индексом 1 обозначить более летучий компонент, то в паровой фазе), x_1 и x_2 — содержание соответствующих компонентов в фазе, обедненной первым компонентом (при указанном выше условии — в жидкой фазе).

Исследование равновесия, следовательно, сводится к определению величины коэффициента разделения в заданном интервале концентраций и давлений.

В связи с задачами выделения ценных веществ из разбавленных растворов, представляет интерес область малых концентраций одного из компонентов. Кроме того, разбавленные растворы являются наиболее целесообразным рабочим веществом при исследовании ректификации и испытании ректификационных аппаратов [1].

Коэффициент разделения для разбавленных растворов до последнего времени оценивался приблизительно путем экстраполяции экспериментальных данных, полученных в интервале более высоких концентраций. Это связано с тем, что известные методы исследования равновесия жидкость — пар непригодны в области разбавленных растворов, особенно для смесей компонентов с близкими температурами кипения. Недавно И. Н. Бушмакин с сотрудниками предложили определять равновесие жидкость — пар в области малых концентраций одного из компонентов при помощи ректификационной колонны [2]. Однако эта методика основана на ряде допущений, сложна по выполнению и часто непригодна в области значительных разбавлений.

В настоящей статье описывается методика определения коэффициента разделения в области разбавленных растворов, в которой используются радиоактивные индикаторы. В основу метода положен принцип простой перегонки с расчетом по известному уравнению Релея

$$\ln \frac{W_0}{W_к} = \frac{1}{\alpha - 1}\left[\ln \frac{x_0}{x_к} + \alpha \ln \frac{1 - x_к}{1 - x_0}\right], \tag{2}$$

где W_0 и $W_к$ — количество исследуемой смеси соответственно до и после перегонки; x_0 и $x_к$ — содержание более летучего компонента смеси в долях моля, соответственно до и после перегонки.

---

* В работе участвовали студенты Г. А. Газиев, А. И. Попов, С. С. Родин.

В области разбавленных растворов, когда x_0 и $x_к$ малы по сравнени с единицей, можно принять $(1 - x_к)/(1 - x_0) \approx 1$, и тогда уравнение (2 упрощается

$$\ln \frac{W_0}{W_к} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_0}{x_к}. \quad (3$$

Измерение концентрации разбавленных растворов часто бывает за труднительным. В связи с этим целесообразно воспользоваться методо радиоактивных индикаторов. Если компонент, находящийся в смес в малой концентрации, помечен радиоактивным изотопом, то изменени концентрации раствора будет характеризоваться изменением его акти ности, т. е.

$$\frac{x_0}{x_к} = \frac{A_0}{A_к}, \quad (4$$

где A_0 и $A_к$ — активность раствора соответственно до и после перегонки

Тогда из уравнения (3) после некоторых преобразований получаем

Для разбавленного раствора более летучего компонента

$$\alpha = 1 + \frac{\ln (A_0 / A_к)}{\ln (W_0 / W_к)}. \quad (5$$

Для раствора менее летучего компонента

$$\alpha = \frac{\ln (W_0 / W_к)}{\lg (W_0/W_к) + \ln (A_0 / A_к)}, \quad (6$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание методики. Для того чтобы изменение концентрации раство строго соответствовало приведенным выше соотношениям, при проведении процес перегонки необходимо исключить возможность частичной конденсации паров (ч приводит к дополнительному обогащению пара более летучим компонентом) и захва паром частичек жидкости. Кроме того, необходимо, чтобы весь объем жидкости х рошо перемешивался, а образующийся пар непрерывно отводился из системы.

Этим требованиям удовлетворяет прибор, схематически изображенный на рис. Прибор представляет собой стеклянный куб *1* с магнитной мешалкой *2*, помещенн в воздушную баню и присоединенный через водяной холодильник к приемнику. Пер мешивание раствора обеспечивает спокойное кипение без толчков и разбрызг вания. Куб имеет широкую горловину, которая закрывается пришлифованной крышк и служит для заполнения исходным раствором и для установки мешалки.

В рабочем положении верхний и нижний концы мешалки находятся в гнезда имеющихся соответственно в крышке и днище куба (рис. 1). Непосредственно под кры кой, перпендикулярно к оси мешалки, расположен отрезок стеклянной трубки, в кот ром запаян стерженек из магнитного железа. Вне куба над крышкой в шариковом по шипнике подвешен подковообразный магнит *3*, связанный с осью моторчика. При р боте моторчика магнит вращается и заставляет вращаться магнитный стерженек, з паянный в мешалку, а следовательно, и всю мешалку. Мешалка в своей нижней час имеет шесть лопастей. Регулирование числа оборотов мешалки достигается вклю нием моторчика через лабораторный автотрансформатор.

Куб устанавливают в воздушном термостате, представляющем закрытую камер изолированную асбестом; передняя стенка камеры для удобства наблюдения сдела из стекла. Внизу камеры расположен экранированный электронагреватель, управл емый через реле от контактного термометра. Таким путем в термостате поддерживает температура на 10—15° выше температуры кипения исследуемого раствора. Это обе печивает подвод тепла, необходимого для испарения, и гарантирует от конденсац пара до его выхода из куба. Для ускорения перегонки под кубом можно поместить та же небольшую электроплитку.

Пары, выходящие из куба, конденсируются в обычном водяном холодильни и стекают в приемник. Отросток крышки приемника через маностат может быть с единен с вакуум-насосом, что позволяет проводить измерения при давлениях ниже а мосферного.

При перегонке разбавленных растворов постоянство давления обеспечивает пра тическое постоянство и температуры кипения, близкой к температуре кипения раств рителя.

Рабочая емкость куба составляла 500—600 *мл*. Количество раствора до и пос перегонки определяют взвешиванием куба с точностью до 0,01 *г*.

Концентрацию исходного раствора и остатка после перегонки определяли изменением активности раствора, меченного радиоактивным углеродом или серой. Для измерения активности раствора применялась описанная методика [3], которая не требует какой-либо обработки или подготовки вещества к измерению. Измерение активности производили с точностью 1—2%. Соответственно относительная погрешность определения величины α составляет 0,2%.

Проведенные испытания показали, что изменение числа оборотов мешалки прибора в интервале от 80 до 290 об/мин. не оказывает влияния на получаемые результаты.

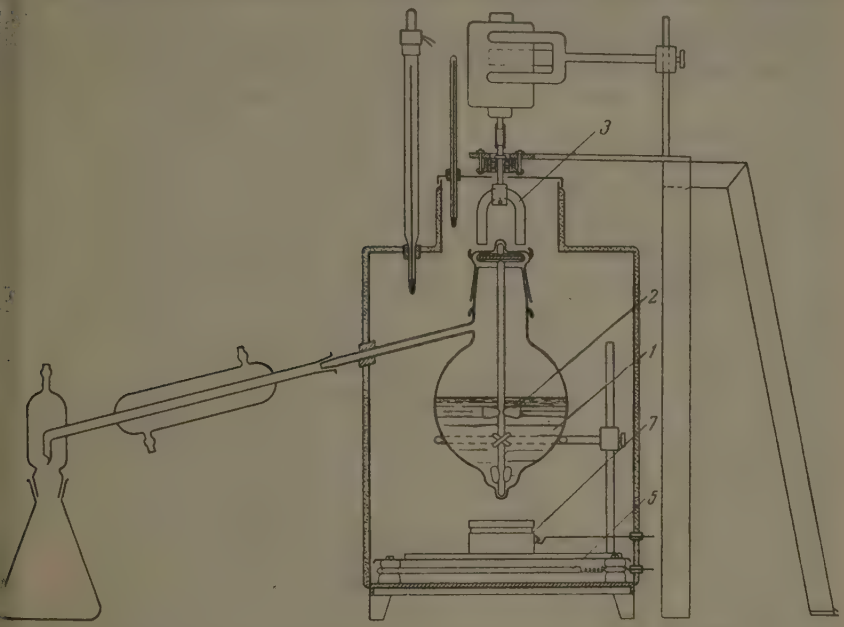


Рис. 1. Схема прибора для определения коэффициента разделения методом простой перегонки

Скорость испарения можно доводить до 140—150 капель/мин., но к концу перегонки в следствие уменьшения поверхности испарения скорость перегонки снижается. Объем раствора после перегонки не должен быть меньше 3 *мл*,— опыты с меньшим количеством остатка (1—2 *мл*) давали искаженные результаты. Это, по-видимому, связано с тем, что количество паровой фазы становится соизмеримым с количеством жидкости, причем возможное перемешивание пара нарушает основное условие простой перегонки — непрерывный отвод образующегося пара. При принятом нами объеме куба указанный минимальный объем остатка соответствует уменьшению количества раствора приблизительно в 160—150 раз ($W_0/W_к \approx 160$).

Проверка метода. Для проведения предварительных испытаний описанной методики была выбрана система уксусная кислота — вода. Равновесие жидкость — пар для этой системы исследовано рядом авторов, в том числе в последнее время [4—8], причем имеющиеся данные охватывают область концентраций от 0,2 до 95 мол.% уксусной кислоты. Различие упругости паров воды и уксусной кислоты довольно значительно, а определение концентрации кислоты может быть выполнено обычным химическим методом, что облегчает получение данных в области разбавленных растворов.

Равновесные данные для слабых растворов уксусной кислоты в воде при атмосферном давлении получены нами двумя путями:

1. известным методом на равновесном кубе (применяли куб несколько видоизмененной конструкции И. Н. Бушмакина [9]) с определением концентрации раствором едкого бария, избыток которого оттитровывали щавелевой кислотой.

2. методом простой перегонки в описанном выше приборе с использованием уксусной кислоты, меченной радиоактивным углеродом C^{14}.

Полученные результаты для интервала концентраций 0,0003 3,0 мол. % приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, полученные результаты удовлетворитель согласуются с имеющимися литературными данными. С другой сторон сравнение результатов позволяет отметить, что метод простой перегон с использованием радиоактивной уксусной кислоты дает цифры, близк к полученным на равновесном кубе. В интервале молярных концентрац уксусной кислоты от 0,02—0,03 до 2—3 мол. % коэффициент разделен α можно считать постоянным и равным в среднем $\alpha_{ср}=1{,}410 \pm 0{,}02$

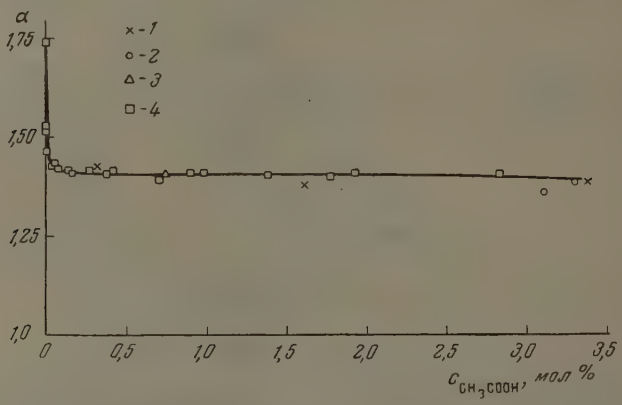


Рис. 2. Коэффициент разделения разбавленных растворов уксусной кислоты в воде: *1* — по [5]; *2* — по [4]; *3* — по [8]; *4* — наши данные

Это значение не совпадает с величиной коэффициента разделения идеал ного раствора, равного отношению упругости паров чистых компонент В нашем случае $\alpha_{ид} = (p^0_{H_2O}/p^0_{CH_3COOH})_{100°} = 1{,}82$ [4]. Проведенные оп ты показали, что с уменьшением молярной концентрации кислоты ни 0,02—0,03% наблюдается непрерывный быстрый рост величины α значений, превышающих $\alpha_{ид} = 1{,}82$, что, вероятно, связано с различн изменением степени ассоциации уксусной кислоты в жидкой и паров фазах.

Очевидно, что в случае, когда коэффициент разделения из няется, метод простой перегонки дает значения, которые являются ср ними для интервала между исходной и конечной концентрациями р твора при перегонке.

Описанный выше метод простой перегонки с использованием рад активных индикаторов серы S^{35} и углерода C^{14} был применен для оп деления коэффициента разделения ряда разбавленных растворов — тиоф в трихлорэтилене и бензоле, изопропилового спирта в этиловом спир этилацетата в сероуглероде. Необходимые для работы вещества пред рительно подвергались тщательной очистке и имели следующие констан сероуглерод, т. кип. =46,3 °C; $n_D^{20}=1{,}6274$; этиловый спирт, т. кип. =78,4 $n_D^{20}=1{,}36245$; бензол, т. кип. =80,1 °C; $n_D^{20}=1{,}5011$; трихлорэтилен, т. кип 86,7 °C; $n_D^{20}=1{,}4777$. Литературные данные соответственно для сероуг рода, этилового спирта, бензола, трихлорэтилена, т. кип. =46,3 [т. кип. =78,4 [10]: т. кип. =80,1 [10]; т. кип. =87 [11]; $n_D^{20}=1{,}6276$ [$n_D^{20}=1{,}36242$ [11]; $n_D^{20}=1{,}5011$ [11]; $n_D^{20}=1{,}4777$ [10].

Разбавленные растворы тиофена в трихл

тилене и бензоле. Равновесие жидкость — пар для разбавленных растворов тиофена (т. кип. 84,16° [12]) в трихлорэтилене исследовано в интервале молярных концентраций тиофена от 0,3 до 1,35 мол. %.

Тиофен метили радиоактивной серой S^{35}. Получение меченого тиофена методом химического синтеза описано авторами ранее [1]. В настоящей работе меченый тиофен получали более удобным способом изотопного обмена между тиофеном и активным сульфидом железа при 550° С.

Прибор для получения радиоактивного тиофена методом изотопного обмена изображен на рис. 3. Тиофен, испаряющийся в колбочке *1*, проходил через змеевик и трубку *2*, нагреваемые в электрической печи до заданной температуры, которая измерялась термопарой. Пары тиофена далее попадали в водяной холодильник, где конденсировались и стекали обратно в колбочку *1*. Таким образом осуществлялась циркуляция паров тиофена через активный сульфид железа, загруженный в трубку *2*. Предварительно всю установку тщательно продували азотом, не содержащим кислорода, во избежание образования SO_2. Как установлено нашими опытами, при 550° С за 3 часа изотопный обмен проходит достаточно полно. Если количество серы в сульфиде железа мало по сравнению с количеством серы в тиофене, то после обмена почти вся исходная активность будет передана тиофену. Способ изотопного обмена значительно проще, чем синтез, дает чистый препарат и более полное использование исходной активности. Активность разбавленных растворов тиофена в трихлорэтилене до и после перегонки на нашем приборе (рис. 1) измерялась способом, описанным ранее [3]. Результаты измерений приводятся в табл. 1.

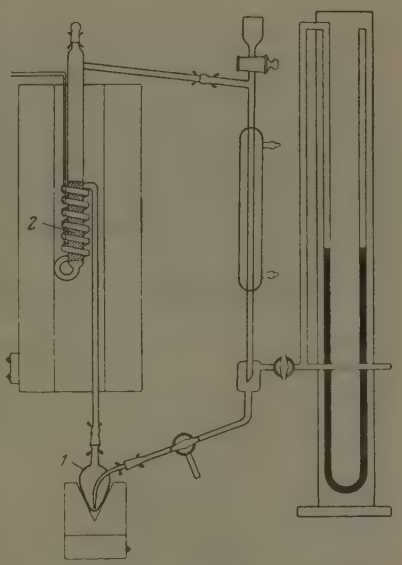


Рис. 3. Схема установки для получения меченого тиофена методом изотопного обмена

Как видно из полученных данных, в исследованном интервале концентраций коэффициент разделения остается постоянным и в среднем равным $\alpha_{ср} = 1{,}100$.

При температуре кипения трихлорэтилена отношение летучестей тиофена и трихлорэтилена

$$\frac{P_1^0}{P_{II}^0} = \frac{835^*}{760} = 1{,}098 = \alpha_{ид}.$$

Таблица 1

Равновесие жидкость — пар разбавленных растворов тиофена в трихлорэтилене

Содержание тиофена, мол. %		Вес раствора, *г*		Активн. раств., *имп/мин.*		Коэффициент разделения α по уравнению (5)
в исходном растворе	в конечном растворе	исходный	конечн.	исходного	конечного	
0,29	0,18	411,88	4,04	268	164	1,101
0,29	0,18	402,01	3,95	265	161	1,100
0,49	0,32	277,33	4,48	448	295	1,100
0,49	0,32	270,12	4,37	411	271	1,099
0,49	0,32	264,05	4,26	396	261	1,100
1,35	0,81	381,01	3,84	251	151	1,099
1,35	0,85	377,99	4,07	248	157	1,101
					Среднее	1,100±0,001

* По [12].

Таким образом найденные значения коэффициента разделения для разбавленных растворов тиофена в трихлорэтилене в пределах ошибки определения совпадают с коэффициентом разделения идеального раствора.

Равновесие жидкость — пар для системы бензол — тиофен при концентрации тиофена более 10% было ранее [13] исследовано обычным методом равновесного куба с анализом состава равновесных фаз по плотности жидкости. В исследованном интервале концентраций по данным авторов [13] логарифм коэффициента разделения при атмосферном давлении может быть выражен как линейная функция состава

$$\lg \alpha = 0{,}063141 - 0{,}020013\,x,$$

где x — содержание бензола в молярных долях.

Экстраполяция этого уравнения до области концентраций тиофена от 0 до 1% дает значение коэффициента разделения $\alpha = 1{,}1045 - 1{,}1050$.

При помощи описанной методики нами экспериментально определен коэффициент разделения для разбавленных растворов тиофена в бензоле с концентрацией от 0,04 до 0,5 мол. % при атмосферном давлении. Тиофен, меченный радиоактивной серой, готовили методом изотопного обмена, как описано выше.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Равновесие жидкость — пар разбавленных растворов тиофена в бензоле

Содержание тиофена, мол. %		Вес растворов, *г*		Активность раствора, *имп/мин*		Коэффициент разделения α по уравнению (6)
в исходном растворе	в конечном растворе	исходный	конечный	исходного	конечного	
0,0405	0,0570	451,64	8,48	229	322	1,0938
0,0407	0,0589	483,0	5,77	238	345	1,0913
0,419	0,582	335,0	6,95	200	278	1,0929
0,423	0,602	486,3	8,44	276	393	1,0955
0,491	0,678	226,8	5,03	482	666	1,0928
0,491	0,684	343,9	3,88	482	672	1,0950
					Среднее	1,0935±0,0020

Как видно из табл. 2, в исследованном интервале концентраций коэффициент разделения остается постоянным и в среднем равным $\alpha_{ср} = 1{,}0935 \pm 0{,}0020$. Это экспериментально найденное значение α заметно отличается от указанной выше величины, получаемой экстраполяцией данных, относящихся к более высоким концентрациям тиофена в растворе. При температуре кипения бензола отношение летучестей бензола и тиофена

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} = \alpha_{ид} = \frac{760}{669{,}7^*} = 1{,}132.$$

Таким образом найденное значение коэффициента разделения для разбавленного раствора тиофена в бензоле существенно отклоняется от величины α идеального раствора.

Разбавленный раствор тиофена в бензоле может служить удобным рабочим веществом для испытания ректификационных колонн эффективностью до 70 тарелок [1].

Разбавленные растворы изопропилового спирта в этиловом спирте. Согласно имеющимся литера-

* По [12].

урным данным, смеси этилового спирта с другими спиртами не образуют зеотропов и приближаются к идеальным растворам [14]. Проведенное авторами исследование равновесия жидкость — пар для смеси этилового и изопропилового спиртов в широком интервале концентраций подтвердило это положение.

Описанным выше методом простой перегонки с использованием радиоактивного углерода было исследовано равновесие жидкость — пар для разбавленных растворов изопропилового спирта в этиловом в интервале концентраций от 0,006 до 7 мол. % изопропилового спирта. Радиоактивный изопропиловый спирт готовили из продажного активного йодистого метила по реакции Гриньяра:

$$C^*H_3J + Mg \rightarrow C^*H_3MgJ;$$
$$C^*H_3MgJ + CH_3CHO \rightarrow C^*H_3CH(OMgJ)CH_3;$$
$$C^*H_3CH(OMgJ)\cdot CH_3 + H_2O \rightarrow C^*H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3 + MgOHJ.$$

Реакция проводилась в среде абсолютного диэтилового эфира. Ацетальдегид получали разложением чистого паральдегида. Для более полного извлечения полученного меченого изопропилового спирта к смеси продуктов реакции добавляли этиловый спирт в качестве носителя. Эфирные вытяжки подвергали перегонке для отделения эфира, и полученную смесь спиртов сушили прокаленным $CuSO_4$ и металлическим кальцием. Результаты определения коэффициента разделения для разбавленных растворов изопропилового спирта в этиловом спирте приведены в табл. 3.

Таблица 3

Равновесие жидкость — пар разбавленных растворов изопропилового спирта в этиловом спирте

Содержание изопропилового спирта, мол. %		Вес раствора, *г*		Активность раствора, *имп/мин*		Коэффициент разделения α по уравнению (6)
в исходном р-ре	в конечном р-ре	исходный	конечный	исходного	конечного	
0,006	0,0103	243,69	3,91	41,10	70,7	1,151
0,044	0,0790	371,33	4,30	302,2	542,0	1,150
0,044	0,0807	385,81	5,05	387,5	711,7	1,163
0,121	0,237	326,62	2,45	249,5	488,6	1,159
0,120	0,208	317,63	5,19	265,0	455,2	1,151
0,431	0,735	302,99	5,81	253,7	431,5	1,155
0,664	1,150	293,38	3,85	251,9	435,5	1,145
2,630	4,170	292,11	5,64	108,0	171,8	1,133
7,02	10,30	297,18	3,84	244,3	358,5	1,105
8,75	8,75	—	—	—	—	1,103*

* Определено на равновесном кубе с рефрактометрическим анализом состава.

В конце табл. 3 приведено значение коэффициента разделения, вычисленное по данным определения с помощью равновесного куба и рефрактометра. Как видно из табл. 3, имеется хорошее согласие между результатами, полученными двумя методами.

На основании полученных данных можно считать, что в области концентраций изопропилового спирта от 0,006 до 0,6 мол. % коэффициент разделения сохраняет постоянное значение, в среднем равное $\alpha_{ср} = 1{,}155 \pm \pm 0{,}007$. Эта величина близка к значению $\alpha_{ид} = 1{,}161$, вычисленному как отношение упругости паров чистых компонентов при нормальной температуре кипения этилового спирта. Разбавленные растворы меченого изопропилового спирта в этиловом спирте (концентрацией до 0,6 %) могут

служить удобным рабочим веществом для испытания ректификационных колонн [1] с числом теоретических тарелок 30—35. С увеличением концентрации изопропилового спирта выше 0,6 мол. % наблюдается уменьшение коэффициента разделения.

Разбавленные растворы этилацетата в сероуглероде. Система сероуглерод— этилацетат по литературным данным [15] образует азеотропную смесь, содержащую 7,3 мол. % этилацетата с температурой кипения 46,02°.

Равновесие жидкость — пар для разбавленных растворов этилацетата в сероуглероде исследовано нами в интервале концентраций 0,003—0,4 мол. % этилацетата. Меченный радиуглеродом этилацетат готовили из продажной радиоактивной уксусной кислоты следующим образом.

Уксуснокислый барий, полученный нейтрализацией меченой уксусной кислоты гидратом окиси бария, выпаривали досуха в маленькой колбочке, в которую затем добавляли концентрированную серную кислоту. Колбочку соединяли с обратным холодильником и смесь нагревали на масляной бане до 140°, после чего по каплям начинали прибавлять этиловый спирт. Образующийся уксусноэтиловый эфир собирали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Для очистки полученный продукт промывали водным раствором хлористого кальция и подвергали четырехкратной перегонке в колбе с елочным дефлегматором. Приготовленный таким путем меченый этилацетат имел показатель преломления $n_D = 1,3728$, что совпадает со справочными данными [10].

Результаты определения коэффициента разделения разбавленных растворов этилацетата в сероуглероде приведены в табл. 4.

Таблица 4

Равновесие жидкость — пар разбавленных растворов этилацетата в сероуглероде

Содержание этилацетата, мол. %		Вес раствора, *г*		Активность раствора, *имп/мин*		Коэффициент разделения α по уравнению (5)
в исходном р-ре	в конечном р-ре	исходный	конечный	исходного	конечного	
0,00329	0,00144	450,62	19,76	298,6	130,1	1,265
0,00531	0,00213	308,86	8,70	347,2	139,4	1,256
0,02687	0,01143	552,67	29,29	511,6	217,3	1,281
0,0249	0,0143	551,47	64,19	472,0	271,6	1,257
0,0562	0,02385	563,75	25,69	281,5	128,4	1,254
0,0562	0,01935	542,26	9,82	381,1	141,7	1,249
0,2957	0,09198	532,01	8,03	1119,2	370,2	1,263
0,42	—	—	—	—	—	1,251*
						Среднее 1,257±0,008

* Определено на равновесном кубе с рефрактометрическим измерением состава.

В последней строке табл. 4 приведено значение коэффициента разделения, полученное на равновесном кубе с рефрактометрическим анализом состава равновесных фаз. Это значение хорошо согласуется с результатами определений методом простой перегоки с применением радиоактивных индикаторов.

Как видно из табл. 4, коэффициент разделения разбавленных растворов этилацетата в сероуглероде в исследованном интервале концентраций остается постоянным и в среднем раным $\alpha_{ср} = 1,257 \pm 0,008$. Повышение концентрации этилацета в растворе сверх 0,5 мол. %, как показало наше исследование, связано с постепенным уменьшением значения коэффициента разделения до $\alpha = 1$, при составе, отвечающем азеотропной смеси.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения коэффициента разделения (равновесия жидкость — пар) разбавленных растворов с применением радиоактивных индикаторов.

2. Определены коэффициенты разделения разбавленных растворов уксусной кислоты в воде, тиофена в трихлорэтилене и в бензоле, изопропилового спирта в этиловом спирте и этилацетата в сероуглероде.

3. Коэффициенты разделения разбавленных растворов сохраняют постоянные значения, т. е. растворы подчиняются закону Генри. Это позволяет использовать разбавленные растворы как удобные рабочие смеси для испытания ректификационных колонн. В случаях разбавленных растворов тиофена в трихлорэтилене и изопропилового спирта в этиловом спирте коэффициент разделения совпадает с относительной летучестью компонентов смеси, т. е. растворы ведут себя как идеальные.

4. В водных растворах уксусной кислоты концентрацией менее 0,02—0,03 мол. % установлен быстрый рост коэффициента разделения с увеличением разбавления.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 21. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин, Нефтяное хозяйство, 33, 65, 1955.
2. И. Н. Бушмакин, Р. В. Лызлова и Н. Я. Молоденко, Журн. прикл. химии, 26, 1258, 1953.
3. Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин, Журн. физ. химии, 29, 1706, 1955.
4. A. M. Clark, Trans. Farad. Soc., 41, 718, 1945.
5. W. Altsheler, E. Unger, P. Kolachov. Ind. Eng. Chem. 43, 2559, 1951.
6. L. Garwin, P. Hoddad, Ind. Eng. Chem., 45, 1558, 1953.
7. О. Вилим, Э. Гала и др., Сборник Чехословацких работ «Химия», 19, 1330, 1954.
8. И. Марек, Сборник Чехословацких хим. работ «Химия», 20, 1940, 1955.
9. И. Н. Бушмакин и Е. Д. Воейкова, Журн. общ. химии, 19, 1615, 1949.
10. Справочник химика, т. 2, Госхимиздат.
11. Handbook of Chemistry and Physik, New York, 33 изд. 1951—1952.
12. G. Waddington, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 797, 1949.
13. E. Coulson, J. Hales, E. Herington, Trans. Farad. Soc., 44, 636, 1948.
14. L. Hellwig, M. van Winkle, Ind. Eng. Chem., 45, 624, 1953.
15. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИИЛ, 1951.

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM STUDIES OF DILUTE SOLUTIONS, EMPLOYING RADIOACTIVE INDICATORS

Ya. D. Zel'venskiĭ and *V. A. Shalygin (Moscow)*

Summary

A method has been developed for determining the separation coefficient (vapor-liquid equilibrium) of dilute solutions with the aid of radioactive indicators. Determinations have been made of the separation coefficients of dilute solutions of acetic acid in water, thiophene in trichloroethylene and in benzene, isopropyl alcohol in ethyl alcohol and ethyl acetate in carbon disulfide.

The separation coefficients of dilute solutions have constant values, i. e., the solutions obey Henry's law. This permits the use of the solutions as convenient agents for testing rectification columns. In the case of dilute solutions of thiophene in trichloroethylene and isopropyl alcohol in ethyl alcohol the separation coefficients coincide with the activities of the mixture components, i. e. the solutions behave as ideal.

In aqueous solutions of acetic acid of concentrations less than 0.02—0.03 molar %, a rapid growth of the coefficient with increasing dilution has been found to take place.

СТРОЕНИЕ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ НЕВОДНЫЙ РАСТВОР — ВОЗДУХ

Г. Л. Старобинец и Л. А. Лурье

Мысль о том, что адсорбционный слой на границе концентрированный раствор — воздух может иметь толщину, превышающую длину молекулы, была высказана еще в 1932 г. в связи с интерпретацией экспериментальных данных об адсорбции этилового спирта на границе концентрированный водный раствор — воздух [1]. В последние годы были получены новые экспериментальные данные о полимолекулярном характере адсорбционного слоя на границе водный раствор — воздух [2, 3].

В работах [4—6] было показано, что избыток поверхностно-активного компонента на границе концентрированный неводный раствор — воздух, рассчитанный при помощи уравнения Гиббса в его строгой форме, часто значительно превышает количество вещества, необходимого для заполнения мономолекулярного слоя. В этих работах термодинамическая активность компонентов рассчитывалась из криоскопических данных без учета поправок на теплоты разбавления. Хотя величина этих поправок должна быть небольшой, поскольку измерения поверхностного натяжения растворов проводились при температуре, очень близкой к температуре замерзания растворителя, все же оставалось некоторое сомнение в достоверности значений адсорбции, полученных в этих работах.

Настоящая работа преследует следующие цели:

Получить новые экспериментальные доказательства полимолекулярной адсорбции на границе концентрированный неводный раствор — воздух, основываясь, главным образом, на данных о термодинамической активности компонентов, рассчитанных из парциальных упругостей пара.

Выяснить, какие термодинамические и молекулярные свойства растворов благоприятствуют возникновению полимолекулярного адсорбционного слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение растворов измерялось по методу наибольшего давления образования пузырьков (прибор П. А. Ребиндера). Адсорбция поверхностно-активного компонента рассчитывалась при помощи уравнений:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d\ln a_2}, \tag{1}$$

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{N_2}{N_1}\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d\ln a_1}, \tag{1'}$$

где $\Gamma^{(1)}_2$ — адсорбция поверхностно-активного компонента в варианте Гиббса, а остальные обозначения имеют обычный смысл.

В системах: четыреххлористый углерод — этиловый спирт, четыреххлористый углерод — метиловый спирт, хлороформ — метиловый спирт и хлороформ — бензол термодинамическая активность компонентов рассчитана из данных о парциальных упругостях паров [8—11].

В системах *n*-дихлорбензол—жирные кислоты и диоксан —спирты термодинамическая активность растворителей рассчитана из понижений температур замерзания растворов. Расчетная формула для систем в *n*-дихлорбензоле была обсуждена [6]. В расчетной формуле для активности диоксана ввиду недостатка данных, необходимых для расчета разности теплоемкостей твердого и жидкого диоксана, был опущен член, зависящий от понижения температуры замерзания растворителя в квадрате.

В системах *n*-дихлорбензол — кислоты и диоксан — спирты были измерены также диэлектрические постоянные методом биений на частоте 568 *кгц*, а также плотности растворов. Эти данные были использованы для расчета диэлектрической поляризации растворов при помощи уравнения Онзагера — Кирквуда, а также для расчета корреляционного параметра Кирквуда. Методики измерений и расчетов были описаны [6,7].

Таблица 1

n-Дихлорбензол — уксусная кислота; 55°С

Мольная доля, N_2	Понижение температуры замерзания, θ	Активность, a_1	Мольная доля, N_2	Понижение температуры замерзания, θ	Активность, a_1
0,0000		1,000	0,100	2,998	0,929
0,0075	0,090	0,998	0,200	5,21	0,896
0,0100	0,154	0,997	0,300	7,89	0,846
0,0125	0,233	0,995	0,400	10,55	0,797
0,0150	0,348	0,992	0,500	13,60	0,744
0,0175	0,438	0,991	0,600	17,10	0,687
0,0200	0,562	0,989	0,700	22,50	0,605
0,0225	0,673	0,986	0,800	29,40	0,511
0,0250	0,821	0,983	0,850	36,15	0,450
0,0500	1,510	0,969	1,000	—	0,000
0,0750	1,900	0,961			

Таблица 2

n-Дихлорбензол — пропионовая кислота; 55°С

N_2	θ	a_1	N_2	θ	a_1
0,0	—	1,000	0,650	25,6	0,561
0,0250	0,85	0,983	0,700	28,9	0,517
0,0500	1,59	0,967	0,750	32,1	0,477
0,0750	2,31	0,953	0,800	38,5	0,404
0,100	3,10	0,937	0,850	48,6	0,307
0,200	5,81	0,885	0,875	53,6	0,267
0,300	9,14	0,823	0,900	57,2	0,241
0,400	12,96	0,756	0,925	67,1	0,183
0,500	17,15	0,686	1,000	—	0,000
0,600	22,50	0,605			

Таблица 3

n-Дихлорбензол — масляная кислота; 55°С

N_2	θ	a_1	N_2	θ	a_1
0,000	—	1,000	0,500	19,0	0,657
0,0250	0,98	0,980	0,600	25,8	0,558
0,0500	1,85	0,962	0,700	33,0	0,446
0,0750	2,59	0,947	0,750	37,6	0,414
0,100	3,27	0,934	0,800	45,6	0,333
0,200	6,03	0,880	0,850	53,6	0,267
0,300	9,72	0,812	0,875	57,8	0,236
0,400	14,0	0,738	1,000	—	0

Полученные экспериментальные и расчетные данные изображены на рис. 1—3 и частично приведены в табл. 1—6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции изученных систем изображены на рис. 1—3. Из сопоставления кривых видно, что в системах с малой разностью поверхностных натяжений индивидуальных компонентов (например, в системе четыреххлористый углерод — метиловый спирт $\sigma_1 - \sigma_2 = 3{,}2$ *дин/см*), максимальная величина адсорбции поверхностно-активного компонента может быть как очень большой, так и очень малой (см. системы *n*-дихлорбензол — кислоты). Таким образом, форма изотермы поверхностного натяжения не позволяет сделать каких-либо заключений о форме изотермы адсорбции.

По свойствам адсорбционных слоев изученные системы могут быть разбиты на две группы. В одной из них (системы четыреххлористый углерод — спирты, диоксан — спирты) адсорбционный слой на границе раствор — воздух обнаруживает следующие «аномальные» свойства.

При поверхностных давлениях порядка нескольких дин в системах этой группы достигаются такие же, а часто гораздо большие значения адсорбции, которые достигаются в водных растворах этих же поверхностно-активных веществ (например, спиртов), при поверхностных давлениях порядка нескольких десятков дин.

Величина максимальной адсорбции поверхностно-активного компонента в системах этой группы в боль-

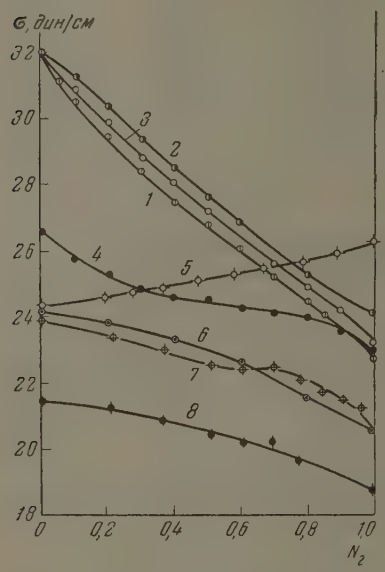


Рис. 1.

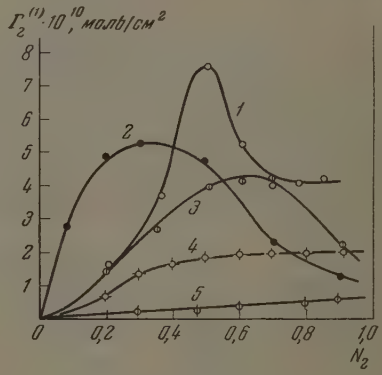


Рис. 2

Рис. 1. Поверхностное натяжение в системах: *1* — n-$C_6H_4Cl_2$ — масляная кислота, 55° С; *2* — n-$C_6H_4Cl_2$ — уксусная кислота, 55° С; *3* — n-$C_6H_4Cl_2$ — пропионовая кислота, 55° С; *4* — CCl_4 — этиловый спирт, 20° С; *5* — бензол—хлороформ, 34,6° С; *6* — хлороформ — метиловый спирт, 35° С; *7* — CCl_4 — метиловый спирт, 35° С; *8* — CCl_4 — метиловый спирт, 55° С

Рис. 2. Адсорбция на границе с воздухом в системах: *1* — CCl_4 — метиловый спирт, 35° С; *2* — CCl_4 — этиловый спирт, 20° С; *3* — CCl_4 — метиловый спирт, 55° С; *4* — хлороформ — метиловый спирт, 35° С; *5* — хлороформ — бензол, 34,6° С

шинстве случаев значительно больше поверхностного избытка, необходимого для заполнения мономолекулярного слоя.

Наибольшая величина максимальной адсорбции наблюдается у низшего члена гомологического ряда. При переходе к высшим членам ряда величина максимальной адсорбции резко уменьшается (см., например, системы CCl_4—CH_3OH при 35° и при 55° С).

В системах второй группы (хлороформ — этиловый спирт, хлороформ — бензол, n-дихлорбензол — пропионовая кислота, n-дихлорбензол — масляная кислота) адсорбционные слои не обнаруживают перечисленных аномальных свойств.

Будем считать в этих системах «растворителем» поверхностно-инактивный компонент. Назовем нивелирующим такой растворитель, в котором энергия взаимодействия молекул 1—2 по порядку величины близка к энергии взаимодействия молекул 1—1 или 2—2.

Свойства адсорбционных слоев в таких растворителях (в разбавленных растворах) были детально изучены А. Б. Таубманом [12], А. Б. Таубманом и Е. К. Венстрем [13]. Этими авторами было показано, что соль-

атация является фактором, исключающим влияние структурных особенностей молекул на свойства адсорбционных слоев.

Таблица 4

n-Дихлорбензол — уксусная кислота; 55°С

N_2	Плотность d_4^{55}	Диэлектрич. постоянная, ε_{55}	Корреляц. множитель Кирквуда g
0,0000	1,2530	2,397	—
0,01370	1,2510	2,410	0,51
0,03290	1,2475	2,425	0,48
0,1068	1,2365	2,490	0,47
0,2109	1,2158	2,560	0,42
0,2930	1,2001	2,645	0,43
0,5167	1,1534	2,920	0,43
0,7098	1,1039	3,621	0,54
0,9029	1,0385	5,293	0,73
1,0000	1,0096	6,415	0,71

Назовем дифференцирующим такой растворитель, в котором взаимодействие между молекулами 1—2 невелико, по сравнению с взаимодействием типа 1—1 или 2—2. В дифференцирующем растворителе, в противоположность нивелирующему, должны ярко проявляться индивидуальные свойства молекул поверхностно-активного компонента.

В изученных в настоящей работе дифференцирующих растворителях наблюдается закономерность, обнаруженная нами ранее [7] в системах этого типа: максимумы на изотерме адсорбции наблюдаются при том же составе, при котором наблюдается минимум на кривой $da_2/dN_2—N_2$.

Смысл этой закономерности становится понятным, если запишем выражение для поверхностной активности в виде:

$$G = \frac{\partial\sigma}{\partial N_2} \Big/ \frac{\partial a_2}{\partial N_2}. \qquad (2)$$

Таблица 5

n-Дихлорбензол—масляная кислота; 55°С

N_2	d_4^{55}	ε_{55}	g
0,0000	1,2530	2,395	—
0,1047	1,2248	2,430	0,30
0,2036	1,1954	2,460	0,30
0,3089	1,1630	2,495	0,30
0,4039	1,1336	2,535	0,30
0,5074	1,1008	2,595	0,32
0,6086	1,0680	2,660	0,32
0,7068	1,0339	2,740	0,34
0,8060	0,9982	2,882	0,34
0,9041	0,9609	2,915	0,35
1,0000	0,9211	3,013	0,36

Аномально большая поверхностная активность обнаруживается в области состава, соответствующей плоскому участку на кривой термодинамическая активность — состав (рис. 4). Небольшой наклон этого участка свидетельствует о том, что в этой области составов увеличение концентра-

Таблица 6

Диоксан — метиловый спирт			Диоксан — этиловый спирт			Диоксан — n-бутиловый спирт		
N_2	θ	a_1	N_2	θ	a_1	N_2	θ	a_1
0	0,0	1,00	0	0,0	1,00	0	0	1,00
0,10	2,5	0,95	0,13	6,0	0,89	0,09	4,4	0,92
0,18	6,5	0,88	0,26	9,5	0,83	0,19	7,5	0,87
0,35	10,7	0,81	0,38	12,7	0,78	0,28	10,5	0,82
0,47	15,1	0,75	0,49	16,6	0,74	0,38	12,7	0,78
0,58	18,8	0,70	0,59	18,8	0,69	0,48	14,9	0,75
0,68	21,7	0,66	0,69	23,2	0,64	0,59	17,7	0,71
0,76	26,4	0,60				0,68	21,1	0,67

ции поверхностно-активного компонента (спирта) используется главным образом на увеличение уже имеющихся в растворе молекулярных групп, а не на образование новых групп. Тенденция к группообразованию за счет водородной связи уменьшается с удлинением углеводородной цепочки и с повышением температуры. Таким образом, аномальные свойства адсорбционного слоя и тенденция к линейной ассоциации молекул поверхностно-активного компонента меняются параллельно.

Отсюда напрашиваются следующие выводы.

Адсорбционный слой в дифференцирующем растворителе (по крайней мере, в области, соответствующей максимуму на изотерме адсорбции) построен из линейно ассоциированных молекул.

Глубина адсорбционного слоя определяется средней длиной молекулярных групп поверхностно-активного компонента.

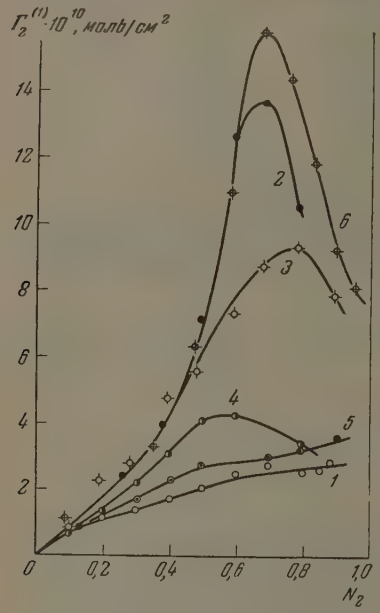


Рис. 3

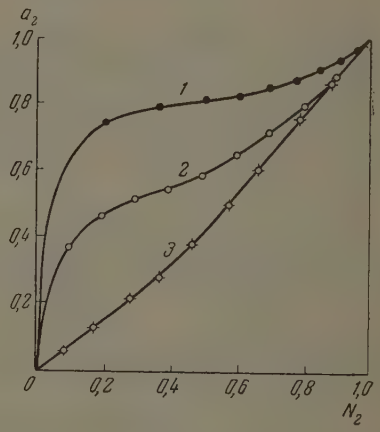


Рис. 4

Рис. 3. Адсорбция на границе с воздухом в системах: *1* — *n*-дихлорбензол — масляная кислота; *2* — диоксанэтиловый спирт; *3* — диоксан — *н*-бутиловый спирт; *4* — *n*-дихлорбензол — уксусная кислота; *5* — *n*-дихлорбензол — пропионовая кислота; *6* — диоксан — метиловый спирт

Рис. 4. *1* — CCl_4 — метиловый спирт, 35° С; *2* — хлороформ — метиловый спирт 35°С; *3* — хлороформ — бензол, 34,6° С

Таким образом «аномальные» свойства адсорбционных слоев обнаруживаются при следующих условиях: растворитель должен обладать дифференцирующими свойствами по отношению к поверхностно-активному компоненту. Молекулы этого компонента должны обладать способностью к образованию групп, построенных из параллельно ориентированных диполей.

В изученных в настоящей работе системах — метиловый и этиловый спирты в четыреххлористом углероде и спирты в диоксане осуществляются оба эти условия, и адсорбционные слои полимолекулярны.

В системах *n*-дихлорбензол — кислоты растворитель также обладает дифференцирующими свойствами по отношению к поверхностно-активному компоненту, но группообразование этого компонента идет главным образом с образованием димеров, в результате чего величина предельной адсорбции резко снижается по сравнению с максимальной адсорбцией

изших спиртов в этом же растворителе [6]. Характерно, что максимальная адсорбция уксусной кислоты значительно больше предельных значений адсорбции пропионовой и масляной кислот (рис. 3). Это объясняется, вероятно, тем, что молекулы уксусной кислоты наряду с димеризацией обнаруживают в некоторой степени способность к цепочечной ассоциации [14]. Поэтому глубина переходного слоя в системе *n*-дихлорбензол — уксусная кислота больше, чем в системе *n*-дихлорбензол — другие жирные кислоты.

Характерно влияние нивелирующего растворителя — хлороформа — на адсорбцию метилового спирта. Благодаря сильному взаимодействию между молекулами 1—2 размер молекулярных групп спирта, а следовательно, глубина переходного слоя и величина адсорбции резко уменьшаются. Наконец, в системе бензол — хлороформ, в которой хлороформ адсорбируется в виде одиночных молекул, величина предельной адсорбции очень мала ($0{,}5 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{2}).

Признаком склонности к группообразованию является величина избыточной свободной энергии образования раствора, рассчитанной согласно Скетчарду [15]. Поэтому следует ожидать, что максимальные значения адсорбции и максимальные значения избыточной свободной энергии должны меняться симбатно в одном и том же гомологическом ряду. Приведенная ниже таблица демонстрирует симбатное изменение величин Γ_∞ и F_N^E.

Таблица 7

Растворитель—бензол

Поверхностно-активный компонент	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Пропиловый спирт	*н*-Бутиловый спирт	Уксусная кислота
$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$, *моль/см*^{2}	11,8	6,7	2,8	2,6	1,3
$F^E_{N\,\text{макс}}$, *кал/моль*	321	261	223	195	165

Растворитель—*n*-дихлорбензол

Поверхностно-активный компонент	Этиловый спирт	*н*-Пропиловый спирт	*н*-Гептиловый спирт	Изопропиловый спирт	Изобутиловый спирт	Изоамиловый спирт
$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$, *моль/см*^{2}	13,4	9,7	4,0	10,0	5,9	4,4
$F^E_{N\,\text{макс}}$, *кал/моль*	339	301	165	262	281	260

Из таблицы видно, что значения максимальной адсорбции нормальных и изоспиртов не укладываются в один ряд. Ниже мы вернемся к истолкованию свойств адсорбционных слоев изоспиртов.

Сопоставление свойств адсорбционных слоев и термодинамических свойств растворов позволяет заключить, что в растворах с сильно выраженной тенденцией полярных поверхностно-активных молекул к линейной полимеризации поверхностный слой построен из полимерных групп. Изучение диэлектрической поляризации таких систем дает дополнительные убедительные доказательства в пользу этого заключения.

На рис. 5 изображен корреляционный параметр этилового спирта в *n*-дихлорбензоле в зависимости от составов поверхностного и объемного растворов. Этот рисунок типичен для систем с «аномальной» адсорб-

цией. Состав поверхностного слоя рассчитывался по методу А. А. Жуховицкого [16]. Корреляционный параметр поверхностного раствора достигает значения три при мольной доле спирта в объемном растворе, равной 0,5. Приблизительно при этом же составе объемного раствора наблюдается максимум на изотерме адсорбции. Таким образом, поверхностный раствор в максимуме адсорбции построен, по крайней мере, из молекулярных тройников. Очевидно, что при сравнении таких объемов поверхностного и объемного растворов, в которых содержатся равные числа молекул бензола (в согласии с требованием принятого варианта Гиббса), наибольшее избыточное число молекул спирта в поверхностном слое мы получим при мольной доле спирта, равной 0,5, так как при дальнейшем увеличении объемной концентрации спирта корреляционный параметр

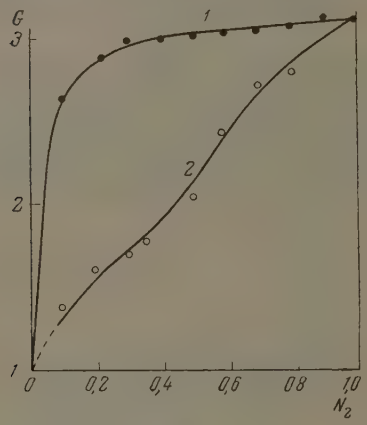


Рис. 5. Корреляционный множитель в формуле Кирквуда. Этиловый спирт в *н*-дихлорбензоле. *1* — g — x_2 (состав поверхностного слоя); *2* — g — N_2 (состав объема раствора)

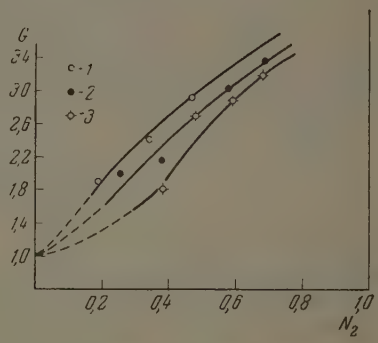


Рис. 6. Корреляционный множитель в формуле Кирквуда. *1* — метиловый спирт в диоксане; *2* — этиловый спирт в диоксане; *3* — *н*-бутиловый спирт в диоксане

раствора, а следовательно, и величина молекулярных групп спирта почти не меняются. При переходе от метилового к следующим спиртам структура спирта в растворе становится более «рыхлой» и мольная доля объемного раствора, при которой корреляционный параметр поверхностного раствора становится равным трем, перемещается в сторону бо́льших концентраций спирта. Этим объясняется перемещение максимума на кривой адсорбции в сторону бо́льших концентраций спирта по мере удлинения углеводородной цепочки в растворах спирта в бензоле, *п*-дихлорбезоле и в других дифференцирующих растворителях (например, в диоксане, рис. 3 и 6).

В растворах кислот составы поверхностного и объемного растворов сравнительно мало различаются, и кривые корреляционный параметр — состав почти сливаются (рис. 7).

Благодаря преобладанию у жирных кислот димерной ассоциации с антипараллельной ориентацией диполей, корреляционный параметр жирных кислот меньше единицы и мало меняется с составом (табл. 4 и 5), т. е. димерная структура является преобладающей вплоть до самых разбавленных растворов кислот в бензоле и в *п*-дихлорбензоле. Малые значения предельной адсорбции жирных кислот в изученных нами системах свидетельствуют о том, что димеры жирных кислот ориентированы, как правило, плоской поверхностью параллельно границе раздела.

Перейдем к вопросу об оценке глубины адсорбционного слоя. Разу-

...ается, поверхностный избыток не является достаточным количественным критерием этой величины. Мы предлагаем следующий приближенный метод оценки полимолекулярности адсорбционного слоя.

Назовем «поверхностным» адсорбционный потенциал, рассчитанный из поверхностных натяжений индивидуальных компонентов *:

$$\psi^{пов} = \frac{\sigma_1}{n_{01}} - \gamma \frac{\sigma_2}{n_{02}}, \qquad (3)$$

где σ_1, σ_2 — поверхностные натяжения, n_{01}, n_{02} — числа молекул компонентов в 1 $см^2$ монослоя и γ — коэффициент вытеснения. Последние две величины могут быть рассчитаны при помощи формул:

$$n_0 = \frac{N^{2/3}}{V^{2/3}} \text{ и } \gamma = \frac{S_1}{S_2}; \; S = \frac{1}{n_0}$$

(N — число Авогадро, V — молекулярный объем, S_1 и S_2—площади, приходящиеся на молекулы компонентов в поверхностном слое).

Назовем «объемным» обычный термодинамический адсорбционный потенциал

$$\psi^{об} = \frac{RT \ln k}{N}, \qquad (4)$$

где k — коэффициент распределения поверхностно-активного компонента между поверхностным слоем и объемом, величина которого может быть оценена из начального наклона кривой равновесия между поверхностным слоем и объемным раствором (т. е. кривой X_2—N_2, где X_2—мольная доля поверхностно-активного компонента в поверхностном слое). Равновесие между поверхностным и объемным раствором может быть рассчитано при помощи уравнений А. А. Жуховицкого или при помощи предложенных позже аналогичных уравнений [17, 18].

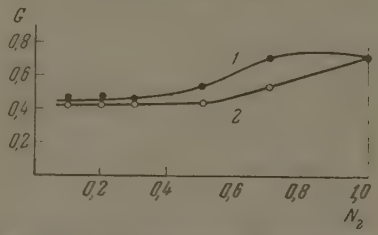


Рис. 7. Корреляционный множитель в формуле Кирквуда. *1* — g — x_2 (состав поверхностного слоя); *2* — g — N_2 (состав объема раствора)

По-видимому, мы не сделаем большой ошибки, если примем, что величина поверхностного натяжения определяется только самым верхним слоем молекул границы раздела раствор — газ. Поэтому, если адсорбционный слой мономолекулярен, поверхностный и термодинамический потенциалы должны быть равны. Если адсорбционный слой полимолекулярен, термодинамический потенциал больше поверхностного.

Таким образом, критерий полимолекулярности адсорбционного слоя может быть записан следующим образом:

$$\psi^{об} \geqslant \psi^{пов}. \qquad (5)$$

Знак равенства относится к моно-, а неравенства — к полимолекулярному слою.

В табл. 8 приведены результаты расчетов $\psi^{пов}$ и $\psi^{об}$ для изученных в настоящей работе, а также для некоторых систем, изученных в предыдущих статьях.

Из сопоставления данных таблицы и изотерм адсорбции (рис. 2, 3) видно, что в системах с «аномальными» свойствами адсорбционного слоя величина $\psi^{об}$ значительно превосходит величину $\psi^{пов}$. На основании данных

* При вычислении $\psi^{пов}$ предполагается, что адсорбция на границе раздела равна нулю.

Таблица 8

Системы	$\psi^{пов} \cdot 10^{10}$, эрг/молекул	k_2	$\psi^{об} \cdot 10^{10}$, эрг/молекул	$\frac{\psi^{об}}{\psi^{пов}}$	γ
Четыреххлористый углерод — этиловый спирт	11,3	12	89,7	7,9	1,37
Четыреххлористый углерод — метиловый спирт	13,5	8	87,9	6,5	1,27
Бензол — метиловый спирт	24,7	10	97,9	4,0	1,75
Бензол — *н*-бутиловый спирт	12,9	4	56,4	4,4	1,0
п-Дихлорбензол — уксусная кислота	16,4	2,3	38,0	2,3	1,60
Хлороформ — метиловый спирт	5,6	1,3	10,8	1,9	1,68
Бензол — хлороформ	4,7	1,1	4,0	0,9	1,08

табл. 8 можно заключить, что лишь в системе бензол — хлороформ молекулы хлороформа образуют мономолекулярный адсорбционный слой ($\psi^{об}/\psi^{пов} \approx 1$). В сольватирующем растворителе — хлороформе — молекулы спирта образуют, по-видимому, значительное число молекулярных групп ($\psi^{об}/\psi^{пов} \approx 1{,}9$). Для систем бензол — спирты нами рассчитаны максимальные значения адсорбции, исходя из следующих допущений: поверхностный слой построен из тройников, вероятность вертикальной и горизонтальной ориентации этих групп одинакова.

Например, у метилового спирта площадь вертикально ориентированной молекулярной группы равна $\pi \cdot 2{,}81 = 24{,}8 Å^2$, где 2,81 — сумма длин связей С—О, С—Н и радиуса атома водорода. Площадь горизонтально ориентированной группы метилового спирта равна $52{,}7 Å^2$, и средняя площадь, занимаемая молекулярной группой, равна $38{,}7 Å^2$. Максимальная адсорция метилового спирта может быть рассчитана по формуле

$$\Gamma_\infty = 3 \frac{1}{S_{ср} N}. \qquad (6)$$

Рассчитанные таким образом максимальные адсорбции спиртов на границе бензольный раствор — воздух сопоставлены с экспериментальными данными в табл. 9.

Таблица 9

Адсорбция	Метиловый спирт	Этиловый спирт	*н*-Пропиловый спирт	*н*-Бутиловый спирт
$\Gamma_2^{(1)} \cdot 10^{10}$, *моль/см*^{2} (эксп.)	11,8	6,7	2,8	2,6
$\Gamma_2^{(1)} \cdot 10^{10}$, *моль/см*^{2} (рассч.)	12,9	6,5	3,9	2,6

Эти расчеты наглядно объясняют происхождение аномально больших величин максимальной адсорбции у низших спиртов, а также причину резкого уменьшения величины максимальной адсорбции в гомологическом ряду.

Площадь, занимаемая молекулярной группой изоспирта, меньше площади, занимаемой такой же группой соответствующего нормального спирта. Поэтому величина максимальной адсорбции всегда больше у изоспиртов, чем у соответствующих им нормальных спиртов [4]. Отсюда понятно, почему нарушается симбатность между величинами максимальной адсорбции и избыточной свободной энергии при переходе от нормаль-

ных к изоспиртам. При выполнении аналогичных расчетов в других дифференцирующих растворителях следует принять во внимание изменение средней степени полимеризации, а также отношения весов вертикальной и горизонтальной ориентаций групп.

В последние годы накопилось много фактов, свидетельствующих о том, что переходный слой на границе жидкость —газ является областью, в которой ориентация простирается на глубину, во много раз превышающую размеры одной молекулы [19]. Под влиянием этих факторов все больше распространение находит та точка зрения [20, 21], что свойства поверхностного слоя следует трактовать в духе теории ван-дер-Ваальса — Баккера [22]. Одна из целей настоящей работы — привести новые экспериментальные факты в пользу этой точки зрения.

Выражаем благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ценные советы, полученные при обсуждении вопросов, затронутых в настоящей статье.

ВЫВОДЫ

1. Изучена адсорбция на границе раствор — воздух в системах четыреххлористый углерод — метиловый спирт, четыреххлористый углерод — этиловый спирт, хлороформ — этиловый спирт, бензол — хлороформ, *n*-дихлорбензол — низшие жирные кислоты, диоксан — низшие спирты. Расчеты производились при помощи уравнения Гиббса в его строгой форме. Для большинства систем термодинамическая активность компонентов была рассчитана из данных о парциальных упругостях пара.

В системах *n*-дихлорбензол — кислоты и диоксан — спирты измерены диэлектрические постоянные, а также плотности растворов, и при помощи уравнения Онзагера — Кирквуда рассчитаны диэлектрическая поляризация и корреляционный параметр поверхностно-активного компонента.

2. Полимолекулярный адсорбционный слой образуется в тех из перечисленных систем, в которых: а) молекулярные взаимодействия 1—2 невелики сравнительно с взаимодействиями 1—1 или 2—2 (один из компонентов — дифференцирующий растворитель), б) молекулы поверхностно-активного компонента способны к линейной полимеризации.

Из сопоставления термодинамических и диэлектрических свойств этих систем следует, что в них образуются адсорбционные слои, построенные из линейно-ассоциированных молекулярных групп. Этот вывод позволяет объяснить появление аномально больших максимумов на изотермах адсорбции, перемещение этих максимумов в гомологическом ряду, а также повышенные максимальные значения адсорбции изоспиртов сравнительно с нормальными спиртами такого же молекулярного веса.

3. Приближенным критерием мономолекулярности адсорбционного слоя является равенство термодинамического и поверхностного адсорбционных потенциалов. Чем больше разность термодинамического и поверхностного потенциалов, тем больше глубина адсорбционного слоя.

4. Величина максимальной адсорбции и максимальной избыточной свободной энергии образования раствора меняются в одном и том же гомологическом ряду симбатно.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
24. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Butler, A. Wightman, Journ. Chem. Soc., 2095, 1932.
2. J. Fu, J. Bartel, Journ. Phys. a. Coll. Chem., 54, 537, 1950.
3. J. Breitenbach, H. Edelhauser, Monatsh., 84, 284, 1953.
4. Г. Г. Девятых, А. В. Памфилов и Г. Л. Старобинец, Журн. физ. химии, 22, 1076, 1948.

5. А. В. Памфилов, Г. Г. Девятых и А. В. Ширшова, Журн. физ. химии, 24, 292, 832, 1950.
6. Г. Л. Старобинец и К. С. Старобинец. Журн. физ. химии, 25, 753, 759, 1951.
7. Г. Л. Старобинец, К. С. Старобинец и Л. А. Рыжикова, Журн. физ. химии, 25, 1186, 1951.
8. В. А. Киреев и И. П. Ситников, Журн. физ. химии, 15, 493, 1941.
9. В. А. Киреев и И. П. Ситников, Журн. физ. химии, 16, 978, 1946.
10. G. Scatchard, S. Wood, J. Mochel, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1957, 1946.
11. N. Fontell. Soc. Sci. Fennica, 8, 15, 1936.
12. А. Б. Таубман, ДАН, 71, 343, 1950.
13. А. Б. Таубман и Е. К. Венстрем, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Киев, 1952.
14. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектралный анализ. Изд. 2-е, 1951.
15. G. Scatchard, C. Raymond, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1278, 1938.
16. А. А. Жуховицкий, Acta phys. chim. URSS, 19, 176, 1944.
17. J. Belton, M. Evans, Trans. Farad. Soc., 41, 1, 1945.
18. E. Guggenheim, Trans. Farad. Soc., 41, 150, 1945.
19. J. Henniker, Rev. Mod. Phys., 21, 322, 1949.
20. E. Guggenheim, Trans. Farad. Soc., 41, 150, 1945.
21. J. Hildebrand, R. Scott, The Solubility, 3 ed., 1950, стр. 397.
22. G. Bakker, Handbuch d. Experim. Physik, 6, 387, 1928.

THE STRUCTURE OF THE ADSORPTION LAYER AT THE AIR-CONCENTRATED NON-AQUEOUS SOLUTION INTERFACE

G. L. Starobinets and *L. A. Lur'e (Minsk)*

Summary

A study has been made of the adsorption at the air-solution interface for the systems carbon tetrachloride-methyl alcohol, carbon tetrachloride-ethyl alcohol chloroform-ethyl alcohol, benzene-chloroform, *p*-dichlorobenzene-lower fatty, acids and dioxane lower alcohols. Calculations were made with the aid of the Gibbs' equation in its strict form. The thermodynamical activities for the components of most systems were computed from data on the partial vapor pressures.

The dielectric constant and the density were measured for the systems *p*-dichlorobenzene-acids and dioxane-alcohols and the dielectric polarization and the correlation parameter for the surface active component were calculated with the aid of the Onsager-Kirkwood equation.

Polymolecular layers are formed in such of the aforementioned systems in which a) the molecular interactions 1—2 are small in comparison with 1—1 or 2—2, (one of the components being the differentiating solvent); b) the molecules of the surface active component are capable of polymerization.

It follows from comparison of the thermodynamic and dielectric properties of these systems that adsorption layers are formed in them of linearly associated molecular groups. This conclusion provides an explanation of the anomalously large maxima appearing on the adsorption isotherms, as well as of the shift of the maxima with the members of the homologous series and the higher value of the adsorption maxima of iso than of normal alcohols of the same molecular weight.

An approximate criterium for a monomolecular absorption layer is the equality between the thermodynamic and surface adsorption potentials. The greater the difference between these potentials, the greater the thickness of the adsorption layer.

The values of maximum adsorption and maximum excess free energy of formation of the solution run parallel for the same homologous series.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АНОДНОГО АКТИВИРОВАНИЯ ХРОМА И ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

А. М. Сухотин и Э. И. Антоновская

В последние годы работами ряда авторов [1 — 16] установлено, что пассивное состояние хрома и его сплавов нарушается, если путем анодной поляризации металлу сообщается достаточно высокий положительный потенциал. Этим объясняется значительное увеличение скорости коррозии хромистых сталей в растворах сильных окислителей. Причина такого явления, по общему мнению, заключается в том, что при высоких анодных потенциалах хром получает возможность окисляться до шестивалентного состояния и переходить в раствор в виде ионов CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$.

Целью нашей работы является выяснение влияния состава хромистых сталей на кинетику их растворения при высоких анодных потенциалах, а также исследование ряда вопросов, касающихся механизма процессов анодного активирования хрома и его сплавов.

Исследование проводилось путем изучения анодных поляризационных кривых. Для измерений была использована потенциометрическая установка обычного типа.

Анод из изучаемого металла помещался в сосуд емкостью 30 *мл*, через узкую трубку сообщающийся с катодным пространством. Катодом служила платиновая проволока. Электродом сравнения был насыщенный каломельный полуэлемент.

Электролитом служил 2 *N* раствор $HClO_4$. Хлорная кислота была выбрана потому, что перхлораты железа, хрома и никеля хорошо растворимы и не могут выпадать в осадок на поверхности электрода. Кроме того, хлорная кислота не способна к анодному окислению, что исключает возможность появления нежелательных побочных процессов. В 2 *N* растворе хлорная кислота полностью диссоциирована и не обладает окислительными свойствами, присущими крепким ее растворам. Кислота была химически чистой (содержание железа $\sim 0{,}002$ *г/л*). Содержание ионов хлора было ниже порога чувствительности аналитических реакций.

После опытов производилось определение концентрации ионов хрома в электролите по методу А. М. Дымова [17].

Перед опытами металлические электроды пассивировались в 70% HNO_3 в течение суток, затем промывались и переносились в измерительную ячейку.

Химический состав металлов, служивших объектом исследования, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых металлов в вес. %

Наименование металла	Cr	C	Si	Mn	Ni	Ti	Fe	Структура
Железо Армко	—	0,02	—	—	—	—	Остальное	
40Х	1,05	0,40	0,25	0,65	—	—	»	Высокодисперсная смесь цементита с ферритом (сорбит отпуска)
12Х5МА	5,0	0,10	0,7	0,38	—	—	»	Перлит + сорбит
1Х13	13,1	0,14	0,6	0,5	0,5	—	»	Полуферритная (хромистый феррит + мартенсит)
1Х18Н9Т	18,6	0,12	0,7	0,4	0,9	0,6	»	Твердый раствор углерода и хрома в γ-железе (аустенит)
Нихром НХ16-15	15,0	—	—	—	65	—	»	—
1Х25	25	0,2	0,9	0,7	0,5	—	»	Твердый раствор углерода и хрома в α-железе (феррит)
Хром электролитический	99,9	—	—	—	—	—	»	

Анодные поляризационные кривые для хрома, железа Армко, нихрома и сталей, содержащих от 1 до 25% хрома, приведены на рис. 1. Там же для сравнения приведена поляризационная кривая выделения кислорода на гладкой платине в $2N HClO_4$. На кривых для хрома и его сплавов, содержащих не менее 13% Cr, имеется подъем при потенциалах 1,34—1,36 V относительно нормального водородного электрода (н. в. э.). Кривая для стали 12Х5МА, содержащей 5% Cr, этого подъема не обнаруживает. О причинах появления предельного тока на кривой для этой стали будет сказано ниже. Сталь 40Х (1% Cr) ведет себя, как чистое железо, т. е. не пассивируется.

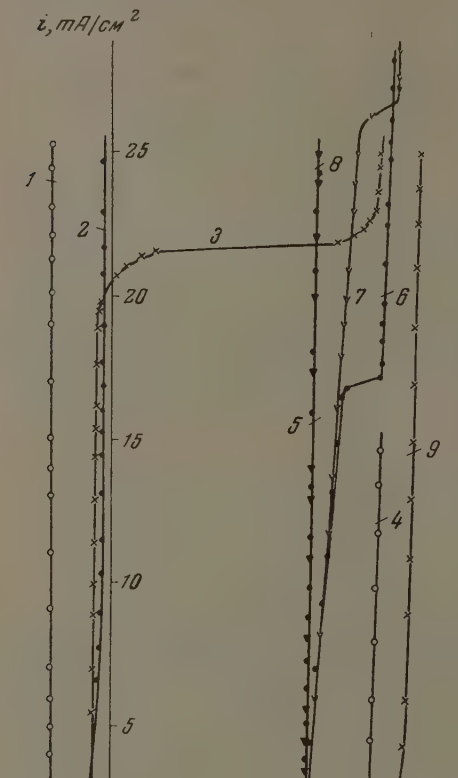


Рис. 1. Кривые анодной поляризации различных металлов в $2N$ $HClO_4$ при 20° С: *1* — железо Армко; *2* — сталь 40Х; *3* — сталь 12Х5МА; *4* — сталь 1Х13; *5* — электролитический хром; *6* — сталь 1Х18Н9Т; *7* — сталь 1Х25; *8* — нихром; *9* — платина гладкая

Как уже упоминалось выше, работами ряда авторов показано, что подъем поляризационной кривой при потенциале 1,34—1,36 V отвечает растворению хрома и его сплавов, связанному с окислением хрома до шестивалентного состояния.

Характерной и важной особенностью поляризационных кривых для хромистых сталей является площадка предельного тока. Эта площадка наблюдается в случае сталей 1Х13, 1Х18Н9Т и 1Х25 и отсутствует на кривых для чистого хрома и нихрома, даже при плотности анодного тока, превышающей 0,2 А/см². Такую площадку на кривой для стали 1Х18Н9 наблюдали Н. Д. Томашев, Г. П. Чернова и Р. Д. Анашкин [8, 10]. Однако о причинах появления предельного тока на поляризационных кривых, отвечающих анодному растворению сталей, никаких сведений в литературе нет.

Если бы наличие предельного тока было связано с процессом диффузии продуктов анодного растворения от поверхности электрода в глубь раствора, то величина этого тока должна была бы резко зависеть от интенсивности перемешивания. Поставленные нами опыты показали, что влияние перемешивания сказывается незначительно. Следовательно, диффузия веществ в растворе не может являться фактором, вызывающим появление предельного тока. Ниже будет дано объяснение наблюдаемому небольшому влиянию скорости перемешивания.

Поляризационные кривые, приведенные на рис. 1, ясно показывают, что появление площадки предельного тока связано с содержанием железа

в сплаве. В случае нихрома, содержащего 20% Fe, площадки нет совсем. Величина предельного тока для хромистых сталей тем больше, чем ниже содержание железа.

Существование предельного тока было бы весьма затруднительно объяснить на основании допущения о равномерном растворении различных компонентов стали. Мы предположили, что поверхностный слой стали по мере растворения обедняется хромом. Увеличение содержания железа в этом слое должно тормозить процесс анодного растворения сплава, так как железо при высоких анодных потенциалах склонно пассивироваться [18]. Таким образом можно предположить, что при потенциалах, превышающих 1,34V, защитные функции несет уже не хром, а железо. Для проверки этого предположения был аналитически исследован состав продуктов анодного растворения сталей 1Х25 и 1Х13 при различных потенциалах в интервале от 1,4 до 2,0 V.

Стальной электрод, имевший поверхность 0,5 *см*², выдерживался при заданном потенциале в 2*N* $HClO_4$ в течение 2 час. После этого производился анализ раствора на содержание Cr и Fe. Результаты, полученные для стали 1Х25, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость анодного растворения компонентов стали 1Х25 в 2*N* $HClO_4$ при 20° и весовое отношение Cr/Fe в продуктах растворения.

Поверхность образцов — 0,5 *см*². Длительность опытов — 2 часа. Отношение Cr/Fe в стали равно 0,33

Потенциал анода, V (н. в. э.)	Скорость растворения хрома, *мг/см²час*	Скорость растворения железа, *мг/см²час*	Cr/Fe
1,44	2,1	4,4	0,48
1,52	7,4	7,2	1,00
1,54	14,8	8,2	1,80
1,55	13,4	10,5	1,28
1,59	15,4	11,7	1,32
1,99	16,2	18,0	1,58
2,00	45,0	20,5	2,2

Данные табл. 2 показывают, что отношение Cr/Fe в продуктах растворения стали 1Х25 в несколько раз больше, чем в стали (0,33). Значит, в процессе растворения поверхность стали должна сильно обогащаться железом.

Отношение Cr/Fe в продуктах растворения должно зависеть от времени электролиза. Для выяснения этой зависимости были проведены кратковременные опыты (длительностью 3 мин.) на образцах из той же стали, имевших поверхность 33 *см*². Анодное и катодное пространства разделялись диафрагмой из стеклянной ткани, пропитанной политрифторхлорэтиленом.

В табл. 3 приведены полученные результаты.

Эти данные, в общем, согласуются с результатами, приведенными в табл. 2.

Такие же опыты были проведены со сталью 1Х13, отношение Cr/Fe в которой равно 0,15. Полученные данные приведены в табл. 4.

Видно, что и в случае стали 1Х13 отношение Cr/Fe в продуктах растворения гораздо больше, чем в самой стали.

Неравномерное растворение компонентов твердых сплавов, представляющих собой как двухфазные системы, так и твердые растворы, известно очень давно. Ряд примеров неравномерного растворения твердых растворов при действии химических реагентов приведены в книге Таммана [19].

Таблица 3

Скорость анодного растворения компонентов стали 1Х25 в 2*N* $HClO_4$ при 20° и весовое отношение Cr/Fe в продуктах растворения

Поверхность образцов — 33 *см*². Длительность опытов — 3 мин. Отношение Cr/Fe в стали равно 0,33

Потенциал анода, V (н. в. э.)	Скорость растворения хрома, *мг/см²час*	Скорость растворения железа, *мг/см²час*	Cr/Fe
1,38	0,15	0,15	1,0
1,47	1,08	1,17	0,9
1,50	2,24	2,9	0,8
1,56	1,48	1,47	1,0

Таблица 4

Скорость анодного расторения компонентов стали 1Х13 в 2 *N* $HClO_4$ при 20° и весовое отношение Cr/Fe в продуктах растворения.

Поверхность образца — 1 *см*². Длительность опыта — 1 час. Отношение Cr/Fe в стали равно 0,25

Потенциал анода, V (н. в. э.)	Скорость растворения хрома, *мг/см²час*	Скорость растворения железа, *мг/см²час*	Cr/Fe
1,33	0,63	0,57	1,1
1,34	0,74	0,68	1,07
1,44	0,90	1,68	0,53
1,79	1,02	3,6	0,30
1,85	1,92	6,04	0,32
1,88	2,2	9,0	0,25
1,90	1,57	7,25	0,22
1,93	1,90	7,55	0,25
1,96	1,57	5,2	0,30

Хорошо известно явление обесцинкования латуней. Подробное рентгенографическое изучение структурных превращений, сопровождающих избирательное растворение сплавов в электролитах, проведено недавно Л. М. Кефели [20]. Ею изучены твердые растворы алюминия в магнии, цинка в меди и сплавы алюминия с никелем и с медью. В этом исследовании обнаружено, что после травления поверхностный слой сплавов может представлять собой либо твердый раствор с изменившимся соотношением компонентов, либо один из компонентов в чистом виде. В обоих случаях в поверхностном слое сплава по мере травления при комнатной температуре происходит интенсивная перестройка кристаллической структуры металла, приводящая к образованию новых кристаллических структур.

Очевидно, аналогичные явления происходят и при анодном растворении хромистых сталей. Для выяснения того, выкристаллизовывается ли на поверхности чистое железо, или имеет место обеднение хромом твердого раствора, был произведен рентгеноструктурный анализ стали 1Х25 после анодной обработки ее. Пластинка этой стали толщиной 0,05 *мм* в течение 45 мин. подвергалась анодной поляризации в 2*N* $HClO_4$ при потенциале 1,53 V. За это время пластинка протравливалась насквозь, превращаясь в тонкую ажурную сетку. Рентгеноструктурный анализ этого остатка показал, что поверхность металла представляет собой твердый раствор хрома в железе, значительно обедненный хромом, по сравнению с исходной сталью.

Для правильного понимания анодного поведения хромистых сталей в области больших положительных потенциалов необходимо учитывать возможность пассивации железа в этих условиях. Непосредственно путем анодной поляризации чистое железо, по-видимому, не может быть запассивировано в 2*N* $HClO_4$, так как для этого потребовалась бы очень большая плотность тока (десятки ампер на 1 *см*²). Однако, если каким-нибудь путем, например, в результате удаления хрома из хромистой стали при $\varphi > 1{,}34$ заполяризовать железо до потенциалов, превышающих +1V, оно

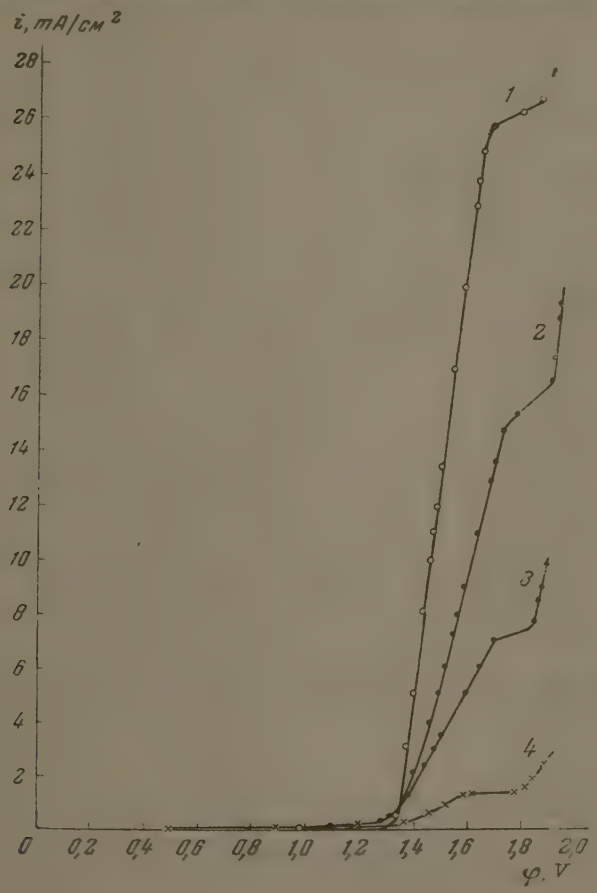


Рис. 2. Влияние концентрации $H_2Cr_2O_7$ на ход кривых анодной поляризации стали 1Х25 в 2 *N* $HClO_4$ при 20° С; *1* — 2 *N* $HClO_4$; *2* — 2*N* $HClO_4$ + 0,0013 *N* $H_2Cr_2O_7$; *3* — 2*N* $HClO_4$ + 0,005 *N* $H_2Cr_2O_7$; *4* — 2*N* $HClO_4$ + 0,01 *N* $H_2Cr_2O_7$

сможет пассивироваться, так как потенциал возникновения пассивирующей пленки на железе в 2*N* $HClO_4$ должен лежать в интервале 0,5—0,7V [18].

Пассивность хромистой стали, обусловленная железом, не может быть совершенной, потому что поверхностный слой представляет собой не чистое железо, а его сплавы с хромом. Мерой степени пассивности является скорость анодного растворения стали. С этой точки зрения, становится понятной зависимость величины предельного тока на анодных поляризационных кривых от содержания железа в стали (рис. 1).

Если верны представления о пассивирующей, защитной функции железа в области потенциалов $\varphi > 1{,}34V$, то все факторы, благоприятствующие пассивации железа, должны снижать высоту площадки предельного тока, а активирующие факторы должны повышать ее. На рис. 2, 3 и 4 приведены поляризационные кривые стали 1Х25 в $2N$ $HClO_4$, содержащей различные концентрации $H_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и NaCl. Добавки окислителей $Cr_2O_7^{2-}$ и $S_2O_8^{2-}$ — приводят к снижению предельного тока, а ионы Cl^-, известные своим активирующим действием на металлы, увеличивают высоту

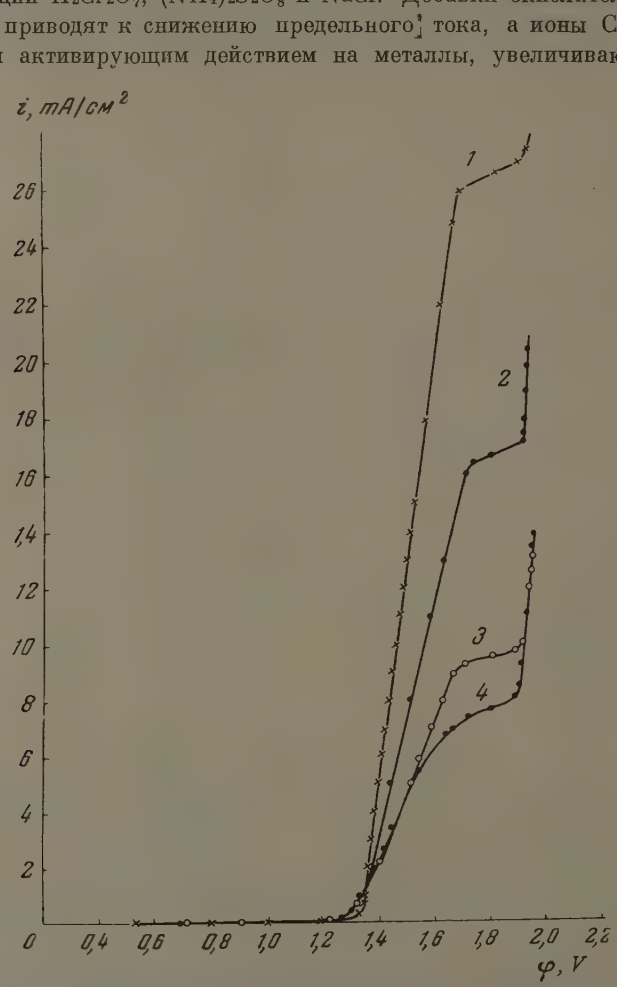


Рис. 3. Влияние концентрации ионов $S_2O_8^{2-}$ на ход кривых анодной поляризации стали 1Х25 в $2N$ $HClO_4$ при 20° С: *1*— $2N$ $HClO_4$; *2* — $2N$ $HClO_4 + 0{,}003$ N $(NH_4)_2S_2O_8$; *3* — $2N$ $HClO_4 + 0{,}015N(NH_4)_2S_2O_8$; *4*—$2N$ $HClO_4 + 0{,}03$ N $(NH_4)_2S_2O_8$

площадки. Подъем кривой после площадки предельного тока для растворов, содержащих более 0,30 *мол/л* NaCl (рис. 4), по-видимому, отвечает выделению элементарного хлора. Эти факты позволяют понять роль перемешивания, которое способствует отводу образующихся у анода ионов $Cr_2O_7^{2-}$ — от поверхности электрода, что вызывает смещение положения площадки предельного тока.

Все изложенное выше относится к анодному поведению первоначально пассивных хромистых сталей. В том случае, когда анодной поляриза

ии подвергается активная поверхность сталей, картина совершенно еняется. На рис. 5 и 6, а также на рис. 1 (кривые *7* и *4*) приведены анодные поляризационные кривые сталей 1Х25 и 1Х13. Стационарные потенциалы обеих сталей в 2*N* $HClO_4$ близки к —0,2V. Анодная поляризация приводит сначала к растворению, а затем к пассивации стали, сопровождающейся резким скачком потенциала в сторону положительных значений.

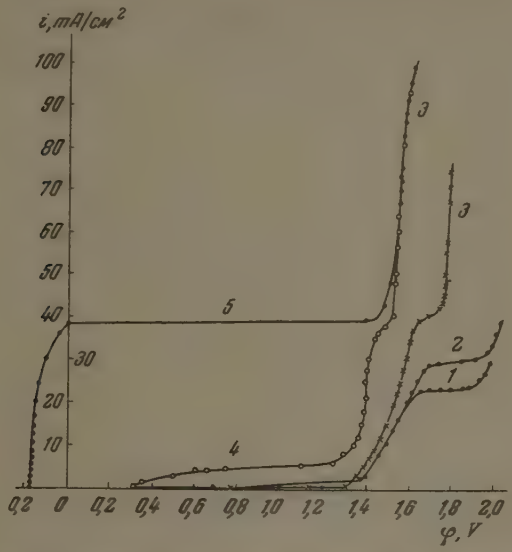


Рис. 4. Влияние концентрации Cl-иона на ход кривых анодной поляризации стали 1Х25 в 2*N* $HClO_4$ при 20° С: *1* — 2*N* $HClO_4$; *2* — 2*N* $HClO_4$ + 0,03*N* NaCl; *3* — 2*N* $HClO_4$ + 0,3*N* NaCl; *4* — 2*N* $HClO_4$ + +0,45 *N* NaCl; *5* — 2*N* $HClO_4$ + 0,6 *N* NaCl

Мы произвели анализ продуктов анодного растворения активной стали 1Х13 в области потенциалов от —0,2 до —0,04V. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Состав продуктов анодного растворения компонентов активной стали 1Х13 в 2*N* $HClO_4$ при 20° С

Поверхность образца — 33 *см*². Длительность опытов — 3 мин.

Потенциал анода, V (н. в. э.)	Количество в *мг*			
	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
—0,20	0,0	0,0	0,0	6,1
—0,14	0,0	0,0	0,0	5,75
—0,14	0,0	0,0	0,0	6,22
—0,09	0,0	0,0	0,0	9,45
—0,04	0,0	0,0	0,0	10,8

Эти данные показывают, что при анодной поляризации активной стали 1Х13 в 2*N* $HClO_4$ в раствор переходят только ионы Fe^{2+}. Хром совершенно не растворяется. Это приводит к обогащению поверхности стали хромом, благодаря чему и наступает самопроизвольное пассивирование стали,

так как хром, в отличие от железа, легко пассивируется при этих потенциалах.

Значение плотности тока, при которой происходит пассивирование, не является характерной величиной. Оно зависит от скорости снятия поляризационной кривой, потому что степень обогащения поверхности хромом зависит как от скорости растворения железа, так и от длительности этого процесса.

В опыте, результаты которого приведены на рис. 6, пассивирование наступило при плотности тока, равной 5mA/*см*². Если производить съемку

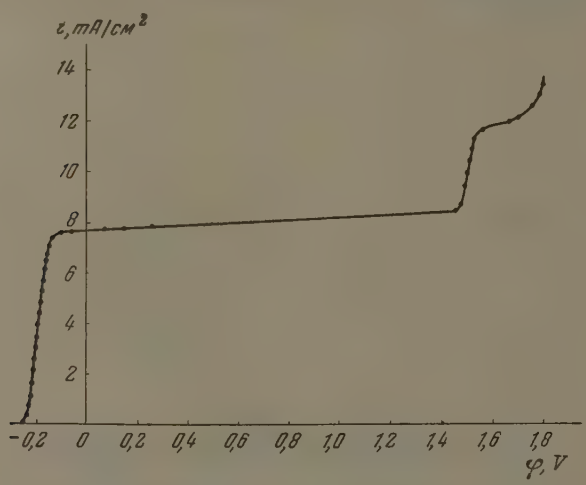


Рис. 5. Кривая анодной поляризации активной стали 1Х25 в 2*N* $HClO_4$ при 20° С

поляризационной кривой в три раза быстрее, то пассивирование наступает при 8—10 mA/*см*².

Остановимся теперь на некоторых особенностях процесса анодного активирования чистого хрома. Анализ показывает, что в продуктах растворения хрома и хромистых сталей при высоких анодных потенциалах наряду с шестивалентным хромом присутствуют трехвалентные ионы Cr^{3+}. В табл. 6 приведены результаты аналитического определения содержания трех- и шестивалентного хрома в продуктах растворения электролитического хрома в 2*N* $HClO_4$ при различных потенциалах.

Таблица 6

Состав продуктов анодного растворения хрома в 2*N* $HClO_4$ при 20° С

Поверхность электрода — 0,5 *см*². Длительность опыта — 1 час

Потенциал, V (н. в. э.)	Количество Cr^{3+}, *мг*	Количество Cr^{6+}, *мг*
1,357	0,40	0,0
1,368	0,60	0,0
1,390	0,35	0,96
1,550	0,87	1,48

Эти данные позволяют сделать вывод, что в интервале потенциалов 1,357—1,390 V хром переходит в раствор только в виде ионов Cr^{3+}. При потенциале, близком к 1,39 V начинается образование ионов $Cr_2O_7^{2-}$.

На поверхности хрома в кислых растворах в интересующей нас области потенциалов термодинамически возможно протекание следующих процессов:

$$1.\ Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e, \quad \varphi_0 = 0{,}74V$$

$$2.\ 2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e, \quad \varphi_0 = -0{,}575V$$

$$3.\ 2Cr + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e, \quad \varphi_0 = 0{,}295V$$

$$4.\ Cr_2O_3 + 4H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e, \quad \varphi_0 = 1{,}17V$$

$$5.\ 2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e, \quad \varphi_0 = 1{,}33V$$

Окисление пассивирующей пленки на хроме условно можно изобразить реакцией 4. Разрушение пассивирующей пленки сопровождается переходом в раствор очень малых, аналитически не определимых количеств ионов $C_2O_7^{2-}$.

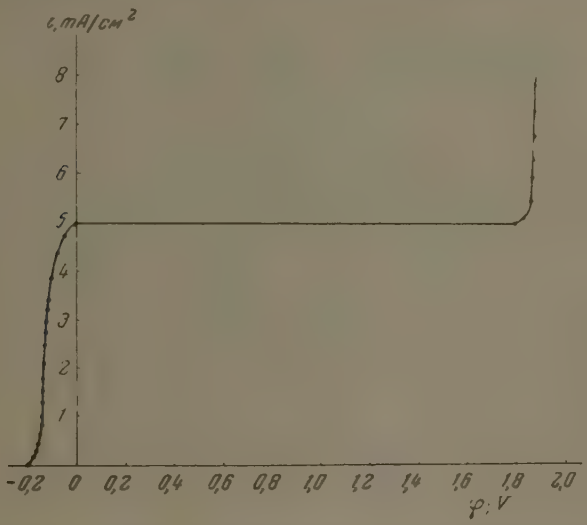


Рис. 6. Кривая анодной поляризации активной стали 1Х13 в 2*N* $HClO_4$ при 20° С

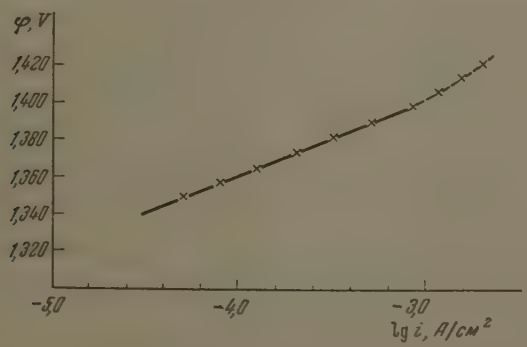


Рис. 7. Кривая анодной поляризации электролитического хрома в 2*N* $HClO_4$ при 20° С в области малых плотностей тока; $b = 0{,}040$

После активации хрома на его поверхности, вообще говоря, могли бы одновременно протекать реакции 1 и 3. Однако, как показывает опыт, протекает только реакция 1. Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ начинают образовываться, вероятно, только после достижения потенциала, отвечающего реакции 5 *.

* Реальное значение этого потенциала должно несколько отличаться от стандартного, так как активности участвующих в реакции веществ не равны единице.

Следовательно, образование ионов $Cr_2O_7^{2-}$ является процессом вторичным, а реакция 3 вообще не протекает на электроде.

При анодных потенциалах, превышающих 1,39 V, скорость реакции 1, вероятно, несколько больше реакции 5, поэтому в раствор переходят как ионы $Cr_2O_7^{2-}$, так и ионы Cr^{3+}.

Поляризационная кривая растворения хрома в интервале потенциалов от 1,35 до 1,39 V представляет собой прямую, имеющую наклон, равный $b=2RT/nF=0{,}040$ (рис. 7). Этому наклону должен отвечать трехэлектронный процесс. Таким процессом, по всей вероятности, является реакция 1.

Мы очень признательны Ю. Д. Кондрашеву, любезно выполнившему, по нашей просьбе, рентгеноструктурный анализ стали.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при растворении хромистых сталей 1Х13 и 1Х25 в области высоких анодных потенциалов соотношение хрома и железа в продуктах растворения иное, чем в сталях. По мере растворения на поверхности стали образуется твердый раствор хрома в железе, сильно обедненный хромом. В этих условиях защитные функции в стали несет железо, степень пассивности которого зависит от его содержания в сплаве и от присутствия в растворе веществ, влияющих на пассивирование.

2. В процессе анодного растворения активной стали 1Х13 при отрицательных потенциалах в раствор переходят только ионы Fe^{2+}, а поверхность стали обогащается хромом. Это приводит к самопроизвольной пассивации стали.

3. Показано, что окисление хрома после его анодного активирования происходит в две ступени: сперва металлический хром превращается в ионы Cr^{3+}, которые затем частично окисляются до ионов $Cr_2O_7^{2-}$.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
28. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Куртепов и Г. В. Акимов, ДАН, **87**, 93, 1952.
2. М. М. Куртепов и Г. В. Акимов, ДАН, **87**, 745, 1952.
3. В. П. Батраков и Г. В. Акимов, ДАН, **89**, 321, 1953.
4. В. П. Батраков, ДАН, **99**, 97, 1951.
5. Н. Д. Томашев, ДАН, **88**, 1023, 1953.
6. Н. Д. Томашев и Г. П. Чернова, ДАН, **89**, 121, 1953.
7. Н. Д. Томашев и Г. П. Чернова, ДАН, **98**, 435, 1954.
8. Н. Д. Томашев и Г. П. Чернова, ДАН, **104**, 104, 1955.
9. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, Труды ГИАП, вып. 1, 228, 1953.
10. Н. Д. Томашев, Г. П. Чернова и Р. Д. Анашкин, Труды Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 5, 159, 1955.
11. J. M. Defranoux, Comitè International de Thermodynamique et Cinetique Electrochimiques, 3-e Réunion, Berne, 1951.
12. J. M. Defranoux, C. R., **231**, 901, 1950.
13. J. M. Defranoux, Rév. Metall., **47**, 447, 1950.
14. C. Edeleanu, Nature, **173**, 739, 1954.
15. T. Heuman u. W. Rosener, Zs. Elektrochem., **59**, 722, 1955.
16. T. Heuman u. W. Rosener. Zs. Elektrochem., **57**, 17, 1953.
17. А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов, Металлургиздат, 1949.
18. А. М. Сухотин, Успехи химии, **20**, 312, 1956.
19. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, 1935.
20. Л. М. Кефели, Исследование структурных превращений интерметаллических соединений и твердых растворов при избирательном растворении в электролитах, Диссертация, Москва, 1955.

ON THE PECULIARITIES OF THE ANODIC ACTIVATION OF CHROMIUM AND OF CHROMIUM STEELS

A. M. Sukhotin and *E. I. Antonovskaya* (*Leningrad*)

Summary

It has been shown that on dissolving the chromium steels IX13 and IX25 in the region of high anodic potentials the ratio of chromium to iron in the dissolved products differs from that in the steels. In the course of the dissolution a solid solution of chromium in iron of much poorer chromium content is formed on the surface of the steel. Under such conditions the protective functions of the steel are carried by the iron, the degree of passivity of which depends upon its content in the alloy and upon the presence in the solution of substances affecting the passivation process.

In the course of the anodic dissolution of the active steel IX13 at negative potentials, only Fe^{++} ions pass into the solution and the steel surface becomes enriched in chromium. This leads to the spontaneous passivation of the steel.

It has been shown that oxidation of the chromium after its anodic activation occurs in two steps: metallic chromium is first converted to Cr^{+++} ions and these are subsequently partially oxidized to $Cr_2O_7^{--}$.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ АНТРАЦЕН-ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ

Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и М. М. Котон

Оптические свойства системы антрацен — полистирол, часто применяемой в качестве сцинтилляционного счетчика, исследовались рядом авторов [1—4]. В этих работах были получены весьма противоречивые данные по спектрам поглощения и флуоресценции указанной системы, не позволяющие делать какие-либо выводы об ее характере.

В настоящей работе были исследованы спектры поглощения и флуоресценции, а также измерены длительности свечения τ систем антрацен (его замещенные) — полистирол.

Спектры поглощения измерялись на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-11, спектры флуоресценции — на том же спектрофотометре, несколько видоизмененном. Фонарь с лампами спектрофотометра заменялся исследуемым образцом. Возбуждение производилось группой линий 366 $m\mu$ ртутного спектра.

Значения длительности свечения τ определялись на флуорометре ГОИ [5] *. Градуировка спектрофотометра по спектральной чувствительности не производилась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Спектры поглощения и флуоресценции системы антрацен—полистирол. Система антрацен — полистирол может быть приготовлена различными способами. С одной стороны, антрацен может быть растворен в полимере или запрессован в нем; с другой стороны, он может быть растворен в мономере и подвергнут совместно с ним полимеризации. Мы исследовали спектры поглощения и флуоресценции систем, полученных всеми этими способами.

Как видно из рис. 1,2, максимумы, в спектрах поглощения и флуоресценции антрацена, растворенного в полистироле (антрацен вводился в бензольный раствор полистирола, после чего бензол удалялся), незначительно смещены по сравнению с максимумами в спектрах антрацена, растворенного в изопропилбензоле. Изопропилбензол можно рассматривать как низкомолекулярный аналог полистирола. Сдвиг максимума не превышает 2 $m\mu$. Напротив, при полимеризации стирола, содержащего растворенный антрацен, спектры последнего оказываются заметно отличающимися от указанных. В спектрах такого образца обнаруживаются две системы максимумов, отстоящих друг от друга на 12 $m\mu$ (рис. 2, 3, табл. 1, 2).

Очевидно, что изменение спектров вызывается какими-то изменениями в молекуле антрацена, возникающими при полимеризации стирола. Мы предположили, что эти изменения определяются присоединением молекул антрацена к растущей цепи. Для проверки этого предположения были проведены следующие опыты.

Заполимеризованный образец растворялся в бензоле и подвергался переосаждению метиловым спиртом. После многократного переосаждения антрацен, химически связанный с полистиролом, должен был оставаться

* Определения τ были проведены А. М. Бонч-Бруевичем, за что мы выражаем ему нашу глубокую благодарность.

Таблица 1

Длины волн (в $m\mu$) максимумов в спектрах поглощения систем: антрацен — полистирол

а — максимумы, соответствующие свободному антрацену;
в — максимумы, соответствующие связанному с полимером антрацену

Системы	I		II		III		IV	
	Максимумы							
	в	а	в	а	в	а	в	а
Раствор антрацена в изопропилбензоле	—	378	—	360	—	342	—	326
Истинный твердый раствор антрацена в полистироле	—	381	—	362	—	344	—	328
Система «А» (антрацен, заполимеризованный со стиролом в присутствии катализатора)	393	381	373	362	355	—	—	—
Раствор в бензоле образца системы «А»	391	379	—	360	—	343	—	326—7
То же после I осаждения	392	379	372—3	360	354	343	—	327
То же после II осаждения	392	—	372	—	354	—	338	—
Раствор в бензоле антрацена, заполимеризованного со стиролом без катализатора, после II осаждения	392	379	372—3	360	—	344	—	326
Раствор, слитый с осадка, полученного при осаждении бензольного раствора антрацена, заполимеризованного со стиролом, метиловым спиртом	392 слабый	379	—	360	—	342	—	—
Раствор в бензоле 9-метилантрацена	390	—	370	—	352—1	—	335	—
Раствор в бензоле 9,10-диметилантрацена	401	—	380	—	366	—	348	—

Таблица 2

Длины волн (в $m\mu$) максимумов в спектрах флуоресценции систем: антрацен — полистирол

а — максимумы, соответствующие свободному антрацену;
в — максимумы, соответствующие связанному с полимером антрацену

Системы	I′		II′		III′		IV′	
	Максимумы							
	а	в	а	в	а	в	а	в
Раствор антрацена в изопропилбензоле	388	—	403	—	426	—	454—5	—
Раствор антрацена в бензоле	388	—	405	—	428	—	454	—
Истинный твердый раствор антрацена в полистироле	388		406—7		429		457	—
Система «А» (антрацен, заполимеризованный со стиролом в присутствии катализатора)	—	400	—	420	—	445	—	475
Раствор в бензоле образца системы «А»	—	—	403	420	426	444	453	—
То же после I осаждения	—	398	—	418	424	444	—	474
То же после II осаждения	—	398	—	418	—	442—4	—	473
Система «A_1» (антрацен, заполимеризованный со стиролом без катализатора)	—	400	—	420	—	445	—	474
Раствор в бензоле системы «A_1»	388	—	403—4	420	426	446	454	—
То же после III осаждения	—	400	—	418	—	440—2	—	472
Раствор, слитый с осадка, полученного при осаждении бензольного раствора системы «A_1» метиловым спиртом	386	—	401	—	422	—	450	—
Раствор в бензоле 9-метилантрацена	—	398	—	416	—	440	470—72	
Раствор в бензоле 9,10-диметилантрацена	—	410	430—31		456		488	

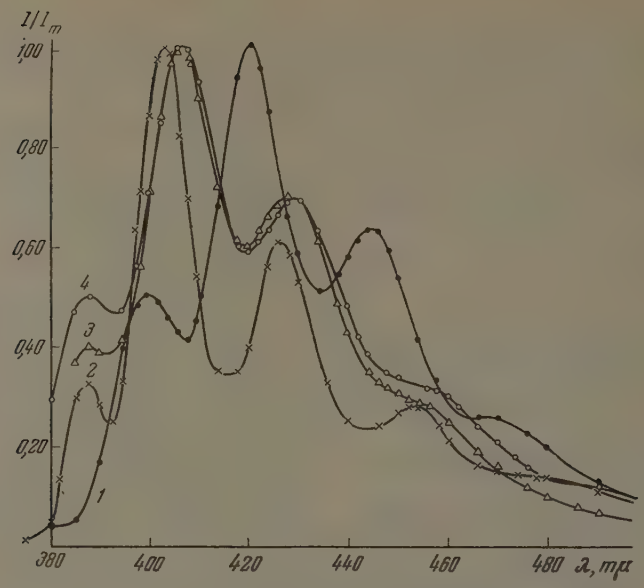


Рис. 1. Спектры флуоресценции: *1* — антрацена, заполимеризованного со стиролом, концентрация антрацена — 0,003%; *2* — раствора антрацена в изопропилбензоле; *3* — истинного твердого раствора антрацена в полистироле; *4* — антрацена, запрессованного в полистироле

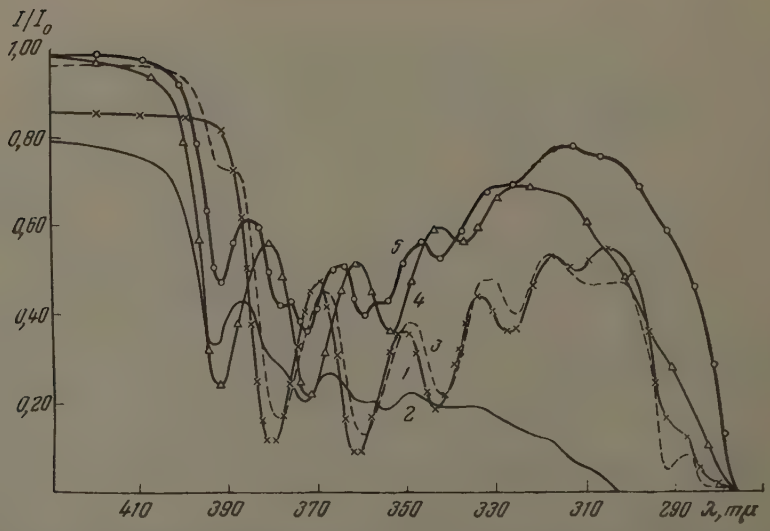


Рис. 2. Спектры поглощения: *1* — истинного твердого раствора антрацена в полистироле, концентрация антрацена — 0,1%; *2* — антрацена, заполимеризованного со стиролом, *c* — 0,003%; *3* — раствора, слитого с осадка при осаждении заполимеризованной системы; *4* — бензольного раствора заполимеризованной системы после II осаждения; *5* — то же после I осаждения

осадке, в то время как несвязанный антрацен должен был целиком перейти раствор. Действительно, спектры раствора оказались совпадающими спектрами раствора антрацена в метиловом спирте, а спектры полимера садка), растворенного в бензоле, оказались содержащими максимумы, винутые по сравнению со спектрами свободного антрацена в бензоле 12 *mμ* (рис. 2, 3). Две системы максимумов исходного образца заполи-еризованной системы соответствуют свободному и связанному антра-ену (рис. 2).

Для установления природы связи антрацена с полистиролом, возни-ающей при полимеризации стирола, мы сопоставили спектры нашей стемы со спектрами бензольных растворов производных антрацена, одержащих в положениях 9 или 9 и 10 метильные и фенильные группы,

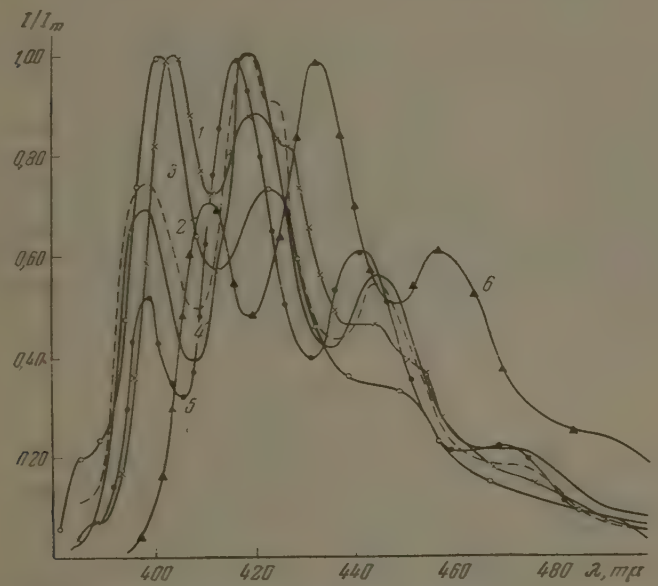
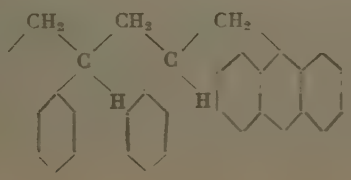


Рис. 3. Спектры флуоресценции бензольных растворов: *1* — заполимеризованной системы антрацен — полистирол, концентрация антрацена — 1%; *3* — той же системы после I осаждения; *4* — той же системы после II осаждения; *5* — 9-метилантрацена; *6* — 9,10-диметилантрацена; *2* — спектр флуоресценции раствора, слитого с осадка, при осаждении заполимеризованной системы антрацен—полистирол

а так же атом хлора. Спектры раствора заполимеризованного антрацена оказались практически совпадающими со спектрами 9-метилантрацена рис. 3, табл. 1, 2).

Мы считаем это доказательством присоединения антрацена к растущей цепи с замещением водородного атома в положении 9 молекулы антраценаез разрыва двойных связей)



Некоторые различия в спектрах 9-метилантрацена и заполимеризованного антрацена, а именно сдвиг максимумов в спектре последнего в сторону длинных волн, объясняется различием заместителей — метильной группы, с одной стороны, и полистирольной цепи, с другой. Согласно данным А. С. Черкасова [6], увеличение молекулярного веса заместителя в ряду мезозамещенных антрацена сопровождается сдвигом спектральных полос в длинноволновую сторону.

Если приведенные соображения правильны, то 9,10-дизамещенные антрацена не могут взаимодействовать с растущей цепью полистирола. Действительно, спектры 9,10-дифенилантрацена и 9,10-дихлорантрацена, заполимеризованных со стиролом, не обнаруживают никаких изменений по сравнению со спектрами этих люминофоров в соответствующих растворах (см. ниже).

Установленное таким образом присоединение антрацена к цепи обнаруживается независимо от того, ведется ли полимеризация стирола в присутствии катализатора или без него, а также во всем интервале имевшихся концентраций антрацена в стироле — от 0,01 до 3%.

Можно думать, что антрацен присоединяется к цепи только на ее концах. Мы попытались оценить молекулярную долю связанного антрацена следующим образом. Предполагая, что коэффициент экстинкции полосы связанного антрацена близок к коэффициенту экстинкции аналогичной полосы 9-метилантрацена, мы определяли концентрацию связанного антрацена, сравнивая спектр поглощения бензольного раствора связанного антрацена и бензольного раствора 9-метилантрацена известной концентрации. Молекулярный вес полистирола, содержащего связанный антрацен, определялся вискозиметрически. Число молекул связанного антрацена, приходящееся на одну макромолекулу полистирола, равно

$$N_A = \frac{c_A}{c_П} : \frac{M_A}{M_П},$$

где c_A, $c_П$ — весовые концентрации антрацена и полистирола, M_A и $M_П$ — их молекулярные веса. В наших опытах N_A оказывалось порядка 0,5. Опыты проводились с образцами, в которых начальная концентрация антрацена в стироле составляла 2%.

Мы приходим к выводу, что при полимеризации стирола антрацен действительно присоединяется к концу растущей цепи полистирола. Этот вывод согласуется с данными о способности антрацена к реакциям, протекающим по свободно-радикальному механизму. Антрацен димеризуется под действием света [2], присоединяется к 1,3-бутадиену при его полимеризации [7]; 2-метилантрацен ингибирует полимеризацию стирола [8].

Кренц [3] обнаружил значительное увеличение квантового выхода флуоресценции с ростом концентрации антрацена, заполимеризованного в стироле. В то же время 9- и 9,10-замещенные антрацена имеют больший квантовый выход, чем сам антрацен [6]. Можно думать, что обнаруженное Кренцем увеличение квантового выхода также объясняется химическим присоединением антрацена к полистиролу в мезо-положении.

Спектры производных антрацена, заполимеризованных со стиролом. Мы исследовали также спектры поглощения и флуоресценции производных антрацена, заполимеризованных со стиролом: 9-метил- и 9,10-диметилантрацена, 9-хлор- и 9,10-дихлорантрацена (концентрация этих люминофоров в стироле составляла 0,1% и 9,10-дифенилантрацена (в интервале концентраций 0,01—3%). Спектры 9,10-дихлор- и 9,10-дифенилантрацена, заполимеризованных со стиролом, не отличаются от спектров этих веществ, растворенных в полистироле (рис. 4, 5). Переосаждение заполимеризованных систем также не меняет вида спектров (рис. 4). На этом основании можно считать, что 9,10-дихлор- и 9,10-дифенилантрацен не взаимодействуют со стиролом при

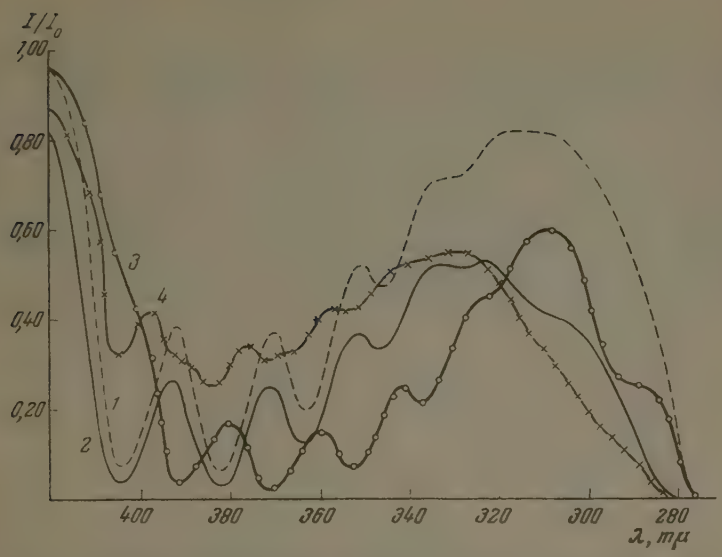


Рис. 4. Спектры поглощения бензольных растворов: *1* — 9,10-дихлорантрацена; *2* — заполимеризованной системы 9,10-дихлорантрацен — полистирол — после III осаждения. Исходная концентрация 9,10-дихлорантрацена—0,1%; *3* — 9-хлорантрацена; *4*—заполимеризованной системы 9-хлорантрацен — полистирол после III осаждения. Исходная концентрация 9-хлорантрацена—0,1%

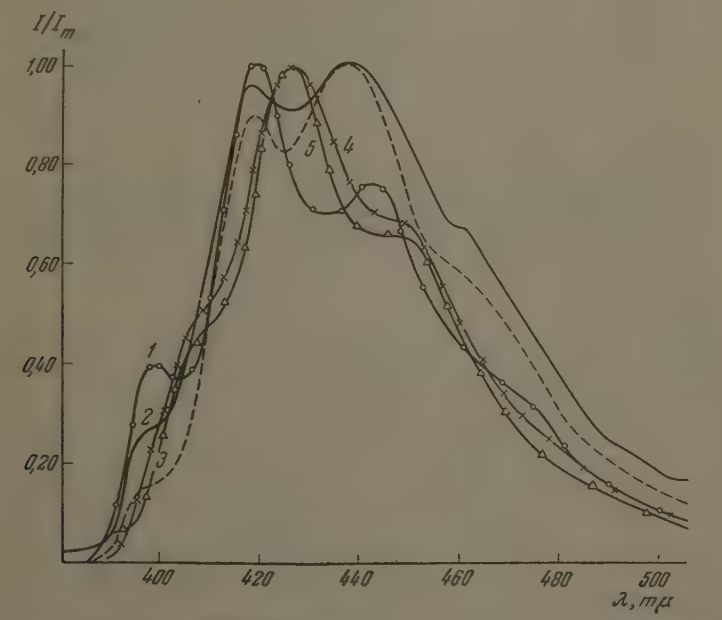


Рис. 5. Спектры флуоресценции: *1* — бензольного раствора 9-хлорантрацена; *2* — бензольного раствора заполимеризованной системы 9-хлорантрацен —полистирол; *3* — раствора в бензоле той же системы после III осаждения; *4*— твердого раствора в полистироле 9,10-дифенилантрацена; *5* — 9,10-дифенилантрацена, заполимеризованного со стиролом

его полимеризации. В спектре поглощения 9,10-диметилантрацена, заполимеризованного со стиролом, обнаруживается небольшой сдвиг полос в длинноволновую область по сравнению с твердым раствором в полистироле (рис. 6). Этот сдвиг много меньше наблюдавшегося в антрацене. Напротив, спектры монозамещенного антрацена при полимеризации стирола, в котором они растворяются, изменяются существенным образом.

В спектрах поглощения и флуоресценции бензольного раствора 9-хлорантрацена, заполимеризованного со стиролом, после переосаждения III обнаруживается система максимумов, соответствующая компоненту люминофора, связанному с полимером, выпадающему с ним в осадок (рис. 4,

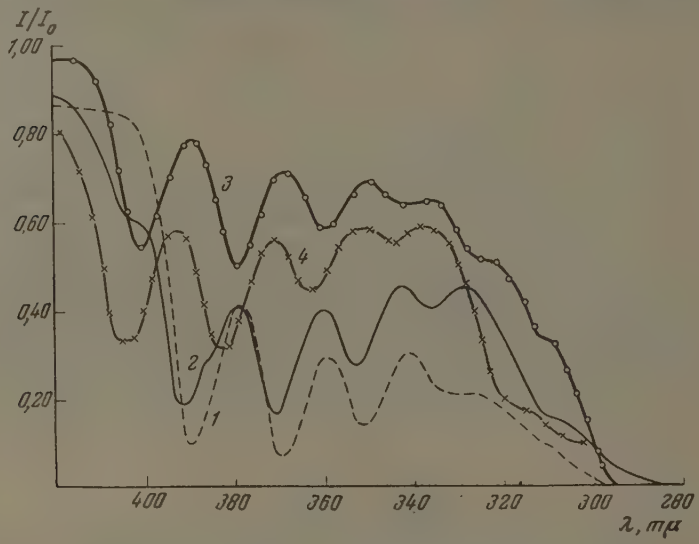


Рис. 6. Спектры поглощения бензольных растворов: *1* — смеси 9-метилантрацен — полистирол; *2* — заполимеризованной системы 9-метилантрацен — полистирол после III осаждения; *3* — смеси 9,10-диметилантрацен — полистирол; *4* — заполимеризованной системы 9,10-диметилантрацен — полистирол после III осаждения

5). Новые максимумы сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с максимумами в спектрах свободного 9-хлорантрацена на 13 *mμ*. Сдвиг этот того же порядка, как и наблюдаемый при переходе от 9-замещенных к 9, 10-дизамещенным антрацена, например, к 9,10-дихлорантрацену.

Наблюдаемые изменения позволяют думать, что при полимеризации стирола часть молекул растворенного в нем 9-хлорантрацена взаимодействует со стиролом, присоединяется к полимерной цепи с замещением атома водорода в положении 10 молекулы 9-хлорантрацена.

В спектрах 9-метилантрацена, заполимеризованного со стиролом (рис. 6), также появляются при переосаждении новые максимумы, соответствующие связанному с полимером люминофору и сдвинутые в длинноволновую область на 12—13 *mμ* по сравнению с максимумами в спектре свободного 9-метилантрацена. Максимумы, соответствующие связанному с полимером 9-метилантрацену, и максимумы в спектрах 9,10-диметилантрацена имеют близкие значения длин волн. Их появление обусловлено, по-видимому, тем, что часть молекул 9-метилантрацена, растворенного в полистироле, при полимеризации стирола присоединяется к полимерной цепи с замещением атома водорода в положении 10 молекулы 9-метилантрацена радикалом цепи. Кроме этих изменений в спектре погло-

щения 9-метилантрацена, заполимеризованного со стиролом, наблюдается незначительный сдвиг всех максимумов в длинноволновую область спектра по сравнению с положением максимумов в спектрах твердого раствора 9-метилантрацена в полистироле (рис. 6).

Длительность люминесцентного свечения антрацена и его производных, заполимеризованных со стиролом. Наши представления о характере взаимодействия антрацена и его производных со стиролом при полимеризации стирола, в котором они растворены, подтверждаются также данными, полученными при определении длительности свечения τ этих систем. Данные приводятся в табл. 3. Величина τ антрацена в полистироле

Таблица 3

Длительность свечения систем люминофор (антрацен или его производные) — полистирол

Системы	$\tau \cdot 10^8$ сек.
Раствор антрацена в изопропилбензоле	4,3
Истинный твердый раствор антрацена в полистироле	5,6
Антрацен, запрессованный в полистироле	6,3
Антрацен, заполимеризованный со стиролом	10,2
Антрацен, заполимеризованный со стиролом, после II осаждения	14
Твердый раствор в полистироле 9,10-дифенилантрацена	12
9,10-дифенилантрацен, заполимеризованный со стиролом, после III осаждения	12,1
9-фенилантрацен, заполимеризованный со стиролом	11,5
9-хлорантрацен, заполимеризованный со стиролом	13,6
9,10-дихлорантрацен, заполимеризованный со стиролом	13,5

Таблица 4

Значения молекулярных весов систем люминофор — полистирол (люминофор введен в систему до полимеризации стирола)

Полимеризация всех систем велась в одинаковых условиях при температуре 110° С, 6 час. в отсутствие катализатора

Системы	Молекулярный вес $M = K[\eta]^{\alpha}$ [9]	Количество образующегося полимера в %
Полистирол	$300 \cdot 10^3$	27
Полистирол — 9,10-дифенилантрацен	$252 \cdot 10^3$	21
Полистирол—антрацен	$235 \cdot 10^3$	18
Полистирол—9,10-диметилантрацен	$174 \cdot 10^3$	25
Полистирол — 9-хлорантрацен	$76 \cdot 10^3$	9
Полистирол — 9-метилантрацен	$57 \cdot 10^3$	21

значительно изменяется в зависимости от способа введения антрацена в систему: до или после полимеризации стирола, τ увеличивается от $5{,}6 \cdot 10^{-9}$ до $14 \cdot 10^{-9}$ сек. Объясняется это теми изменениями, которые происходят в молекуле антрацена при полимеризации стирола, в котором растворяется антрацен. Величина τ системы 9, 10-дифенилантрацен — полистирол не зависит от способа введения люминофора в систему и не изменяется при переосаждении.

9-Хлорантрацен и 9,10-дихлорантрацен, заполимеризованные со стиролом, имеют близкие по величине значения τ. Увеличение τ 9-хлорантра-

цена, заполимеризованного со стиролом, до величины τ 9,10-дихлорантрацена обусловлено, вероятно, тем, что часть молекул 9-хлорантрацена при полимеризации стирола присоединяется к полимерной цепи.

Влияние антрацена и его производных на полимеризацию стирола. Те люминофоры, которые взаимодействуют со стиролом при полимеризации стирола, что обнаруживается при исследовании их оптических свойств, оказывают значительное ингибирующее действие на полимеризацию стирола, т. е. в присутствии люминофора образуется меньшее количество полимера. Эти люминофоры уменьшают также молекулярный вес полимера, образующегося при полимеризации стирола, в котором люминофор растворяется, по сравнению с молекулярным весом полимера, образующегося при полимеризации чистого стирола (табл. 4). Молекулярные веса определялись вискозиметрическим методом.

Молекулы люминофора, растворенного в стироле, при полимеризации стирола, по-видимому, обрывают растущие полимерные цепи, присоединяясь на концах цепей.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при полимеризации стирола, содержащего растворенный в нем антрацен, часть молекул антрацена присоединяется на концах полимерных цепей с замещением водородного атома в положении 9 молекулы антрацена радикалом цепи без разрыва двойных связей в молекуле. При этом значительно изменяются оптические свойства антрацена, его спектры сдвигаются в длинноволновую область и возрастает значение длительности свечения τ от $5{,}6 \cdot 10^{-9}$ сек. для свободного до $14 \cdot 10^{-9}$ сек. для связанного с полимером антрацена.

2. При введении в положения 9, 10 молекулы антрацена заместителей характер взаимодействия люминофора со стиролом изменяется. 9,10-дифенил- и 9,10-дихлорантрацен, по-видимому, не взаимодействуют со стиролом при полимеризации стирола, так как их оптические свойства не изменяются при полимеризации.

Часть молекул 9-хлорантрацена и 9-метилантрацена при полимеризации стирола присоединяется к полимерной цепи с замещением атома водорода в положении 10.

3. Взаимодействием антрацена и его 9-замещенных со стиролом при полимеризации стирола объясняется ингибирущее действие этих люминофоров на полимеризацию стирола и уменьшение молекулярного веса образующегося при этом полимера.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
28. V. 1956.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. S. Koski. Phys. Rev., 82, 230, 1951.
2. H. Hinrichs, Zs. f. Naturf., 9a, 617, 1954.
3. F. N. Krenz, Trans. Farad. Soc., 51, 172, 1955.
4. И. Э. Папи, Е. Е. Барони, В. М. Шопия, Журн. физ. химии, 31, 537, 1957.
5. А. М. Бонч-Бруевич, Усп. физ. наук, 48, 85, 1956.
6. А. С. Черкасов, Журн. физ. химии, 29, 2209, 1955.
7. C. S. Marvel, a. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 4600, 1953.
8. Magat, Comt. rend., 232, 1657, 1951.
9. K. A. Gregg, a. F. R. Mayo, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 2374, 1948.

THE OPTICAL PROPERTIES AND CHEMICAL STRUCTURE OF ANTHRACENE-POLYSTYRENE PLASTICS

E. V. Anufrieva, M. V. Vol'kenshtein, M. M. Koton (Leningrad)

Summary

In the polymerization of styrene containing dissolved anthracene, part of the molecules of the latter adds to the ends of the polymer chains, substituting the 9-hydrogen atom for the chain radical without rupture of the double bonds in the molecule. This leads to considerable change in the optical properties of the anthracene, its spectrum shifting towards the long wave region, and to increased duration of luminescence from 5.6×10^{-9} for the free anthracene to 14×10^{-9} sec. for the anthracene bound to the polymer.

On substituting in the 9,10 positions of anthracene the character of the interaction of the luminophor with styrene changes. 9,10-Diphenyl - and 9,10 - dichloroanthracene evidently do not interact with styrene since their optical properties do not change during the process.

Part of the molecules of 9-chloro-and 9-methylanthracene adds to the chain polymer during polymerization of styrene, the hydrogen atom in the 10 position being substituted.

The interaction of anthracene and of its 9-substituents with styrene during the polymerization process explains the retardation effect of these luminophors on the process and the smaller molecular weights of the polymers formed.

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ И ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ

О. А. Осипов

Установление о количественной связи между диэлектрической проницаемостью чистой полярной жидкости и дипольным моментом является важным для теории жидкого состояния, а также представляет значительный практический интерес. Этому вопросу посвящены работы Дебая [1], Онзагера [2], Кирквуда [3], Я. К. Сыркина [4] и других исследователей.

Известная формула Дебая:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d}=\frac{4}{3}\pi N\left(\alpha+\frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{1}$$

для вычисления дипольного момента молекулы полярной жидкости по величине диэлектрической проницаемости справедлива только для газов или разбавленных растворов полярного компонента в аполярном растворителе. Только в этих условиях вычисленная величина дипольного момента отвечает действительному моменту молекулы полярного вещества.

Формула Дебая не применима для определения дипольных моментов чистых полярных жидкостей, так как в этом случае эффективная ориентационная поляризация $P_ж$ значительно меньше идеальной ориентационной поляризации $P_г$. Согласно Дебаю, уменьшение ориентационной поляризации связано с наличием внутреннего локального поля, создаваемого полярными молекулами. Взаимное влияние полярных молекул друг на друга тормозит ориентацию молекулы во внешнем поле, а это приводит к уменьшению дипольного момента кинетической частички в жидкости $\mu_ж$ по сравнению с ее моментом в газе $\mu_г$:

$$\mu_г=\frac{\mu_ж}{\sqrt{1-L^2(\mu E/kT)}}, \tag{2}$$

где L $(\mu E/kT)$ — функция Ланжевена.

Как видно из формулы (2), чем больше величина $\mu E/kT$, тем сильнее действие локального поля; следовательно, тем меньше эффективная ориентационная поляризация.

Онзагер, на основании определенных модельных представлений, дал формулу, связывающую диэлектрическую проницаемость полярной жидкости с дипольным моментом:

$$\frac{4}{3}\pi N_0\frac{\mu^2}{3kT}=\frac{(\varepsilon+n^2)(2\varepsilon+n^2)}{\varepsilon(n^2+2)}, \tag{3}$$

где N_0 — число молекул в 1 *см*³, n — показатель преломления.

Для сильно полярных жидкостей теория Онзагера дает слишком низкие значения диэлектрической проницаемости. Это связано с недостатками, лежащими в основе теории, указанными, в частности, Я. И Френкелем и А. И. Губановым [5]. Статистическая теория Кирквуда преодолевает недостатки теории Онзагера и приводит к следующему выражению, устанавливающему связь между диэлектрической проницаемостью чистой полярной жидкости с дипольным моментом:

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9\varepsilon}=\frac{4}{3}\pi N\left[\alpha+\frac{\mu^2(1+z\cos\gamma)}{3kT}\right], \tag{4}$$

где z — число ближайших соседей данной молекулы, а $\cos\gamma$ — среднее значение косинуса угла между направлением диполя данной молекулы и одной из соседних. Несмотря на свою доброкачественность и строгость, теория Кирквуда, в большинстве случаев,не может быть использована для практических целей, так как применение формулы (4) требует точного знания структуры жидкости и природы межмолекулярных сил взаимодействия.

По Я. К. Сыркину связь между идеальной и эффективной ориентационной поляризацией дается соотношением:

$$P_{г}^{ор} = \frac{P_{ж}^{ор}}{1 - \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2}, \tag{5}$$

или

$$\frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} - R_D}{1 - \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2}. \tag{6}$$

На ряде примеров была показана применимость формулы (6) для вычисления дипольного момента по величине диэлектрической проницаемости чистой полярной жидкости [3, 6].

В нашей работе совместно с И. К. Шеломовым [7] мы сделали попытку дать некоторое теоретическое истолкование формуле (6) и применить ее для установления комплексообразования в двойных жидких системах. Мы предлагаем формулу, связывающую диэлектрическую проницаемость чистой полярной жидкости с дипольным моментом:

$$\frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{M}{d}\left[\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{8\varepsilon} - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{8n^2}\right], \tag{7}$$

где n — показатель преломления, ε — диэлектрическая проницаемость полярной жидкости.

Таким образом, зная диэлектрическую проницаемость, плотность и показатель преломления полярной жидкости, легко вычислить дипольный момент. Применимость нашей формулы иллюстрируется данными табл. 1, в которой наряду с формулой вещества, плотностью (d), диэлектрической проницаемостью (ε) и показателем преломления приведено значение дипольного момента, вычисленного по формуле (7) $\mu_{выч.}$ В последнем столбце даются значения дипольных моментов, найденных в газах или из разбавленных растворов по формуле Дебая ($\mu_{оп}$).

Как видно из данных табл. 1, предлагаемая нами формула дает возможность почти во всех случаях вычислить величину дипольного момента по величине диэлектрической проницаемости с точностью 0,1 D.

Необходимо отметить, что в ряде случаев мы пользовались старыми и недостаточно точными значениями диэлектрических проницаемостей. Уточнение последних приведет к более лучшему совпадению дипольных моментов, рассчитанных по формуле (7), с опытными. В этом мы убедились на примерах сложных эфиров. Для углеводородов предельного ряда: бензола, четыреххлористого углерода, сероуглерода, четыреххлористого кремния и других неполярных жидкостей, величина ориентационной поляризации, вычисленная по формуле (7), как и нужно было ожидать, очень близка к нулю, не превышает 0,2—0,3 $см^3$ (без учета атомной поляризации).

Наша формула не применима для вычисления дипольных моментов спиртов, воды, аммиака и других сильно ассоциированных жидкостей с водородной связью. Для этих жидкостей дипольный момент, вычисленный по формуле (7), значительно выше момента в газе или в разбавленных растворах. Например, для C_2H_5OH 2,95 вместо 1,7, для H_2O 3,0 вместо 1,84, для фурфурола 4,47 вместо 3,57 и т. д.

Формула (7) может быть применима для вычисления дипольного момента полярного вещества в дипольном растворителе. В этом случае формула примет следующий вид:

$$P_{раств}^{ор} = \left[\frac{M_1X_1 + M_2(1 - X_1)}{d_{1,2}}\right]\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{8\varepsilon} - \frac{M_1X_1}{d_1}\frac{(n_1^2 - 1)(n_1^2 + 2)}{8n_1^2} - \frac{M_2(1 - X_1)}{d_2}\frac{(n_2^2 - 1)(n_2^2 + 2)}{8n_2^2}, \tag{8}$$

Таблица 1

Соединение	ε	d	n_D	$\varepsilon_{выч}$ по ф-ле (7)	$\varepsilon_{оп}$
CH_3J	7,1	2,286	1,5293	1,41	1,41
C_2H_5J	7,42	1,9340	1,5133	1,67	1,67
C_2HCl_3	3,42	1,477	1,4777	0,92	0,9
C_2HCl_5	3,6	1,709	1,5045	1,09	1,0
C_6H_5Cl	5,67	1,1146	1,5248	1,54	1,55
C_6H_5Br	5,46	1,495	1,5602	1,49	1,52
C_6H_5J	4,6	1,8305	1,6210	1,25	1,30
C_2H_5Br	9,5	1,4555	1,4238	1,93	2,0
$CHBr_3$	4,45	2,8905	1,5980	1,08	0,99
CH_3CN	36,2	0,7823	1,3438	3,35	3,40—3,45
C_2H_5CN	27,7	0,7830	1,3662	3,38	3,36—3,55
C_6H_5CN	26,5	0,9780	1,5289	3,99	4,0—3,92
Хинолин	9,0	1,0935	1,6269	2,21	2,18
C_5H_5N	12,5	0,9830	1,5102	2,28	2,25
$C_6H_5NH_2$	7,2	1,0217	1,5863	1,69	1,55
$C_6H_5NHCH_3$	6,0	0,9857	1,5729	1,62	1,64
$C_6H_5NHC_2H_5$	5,9	0,9620	1,5555	1,74	1,68
$CHCl_3$	5,1—4,64	1,4898	1,4455	1,36—1,22	1,15—1,22
o-$C_6H_4Cl_2$	9,82	1,305	1,5485	2,31	2,27
$м$-$C_6H_4Cl_2$	4,90	1,282	1,5470	1,43	1,48
$CH_2:CCl—CH:CH_2$	4,914	0,9493	1,4677	1,36	1,42
$м$-$C_6H_4Br_2$	4,74	1,9561	1,5979	1,37	1,46
C_3H_5Cl	8,2	0,938	1,4154	1,82	1,98
$C_2H_4Cl_2$	10,36	1,2204	1,4442	2,07	1,99
$C_{10}H_7Br^{-\alpha}$	5,17	1,4868	1,6587	1,57	1,52
o-$CH_3C_6H_4NH_2$	6,03	0,9981	1,5727	1,67	1,58
$м$-$CH_3C_6H_4NH_2$	6,0	0,9972	1,5720	1,59	1,43
$CH_3COOC_2H_5$	6,4	0,9006	1,3724	1,77	1,81—1,74
CH_3COOCH_3	7,3	0,9335	1,3562	1,73	1,65—1,75
$HCOOC_2H_5$	8,5	0,9167	1,3578	1,91	1,92
$C_2H_5COOC_2H_5$	5,76	0,8888	1,3838	1,78	1,74
$C_6H_5COOC_2H_5$	6,2	1,0475	1,5035	1,97	1,83—1,95
$CH_3COOC_5H_{11}$	5,07	0,880	1,4012	1,83	1,82
$изо$-$CH_3COOC_4H_9$	5,6	0,8730	1,3910	1,87	1,86
CH_3NO_2	39,4	1,139	1,3835	3,53	3,50—3,40
$C_2H_5NO_2$	30,0	1,0573	1,3923	3,54	3,68—3,30
$C_6H_5NO_2$	36,1—34,3	1,2039	1,5529	4,48—4,44	4,21—4,05
CH_3NO_3	23,9	1,217	1,3930	2,96	2,85—3,02
$C_2H_5NO_3$	19,7	1,110	1,3840	3,04	2,91
$м$-$C_6H_4ClNH_2$	13,3	1,215	1,5942	2,69	2,68
$м$-$C_6H_4BrNH_2$	13,0	1,5793	1,6260	2,69	2,65
o-$CH_3C_6H_4Cl$	4,73	1,0795	1,5246	1,42	1,43
$м$-$CH_3C_6H_4Cl$	5,55	1,0760	1,5225	1,64	1,77
$п$-$CH_3C_6H_4Cl$	6,19	1,0710	1,5220	1,78	1,90
$C_6H_5OCH_3$	4,41	0,994	1,5153	1,29	1,23
$C_6H_5OC_2H_5$	4,22	0,9651	1,5076	1,34	1,28
$C_6H_5NH—NH_2$	7,15	1,098	1,6081	1,73	1,70
Тиофен	2,8	1,0647	1,5286	0,56	0,63
$CH_3C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$	18,55	0,7799	1,3392	2,47	2,5
CH_3COCl	15,9	1,1051	1,3898	2,53	2,45
Этилизотиоцианат	19,7	0,998	1,5142	3,1	3,31
$C_6H_5C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$	18,0	1,049	1,5456	3,14	3,1—2,8
$AsCl_3$	12,6	2,163	1,621	2,2	2,17
Диоксан	2,1	1,0353	1,4221	0,41	0,4
$C_2H_5NH_2$	6,17	0,708	1,3850	1,38	1,38
CH_3COCH_3	21,4	0,789	1,3591	3,01	2,84—2,73
$POCl_3$	12,4	1,675	1,460	2,51	2,40
PCl_3	3,72	1,574	1,5120	0,98	1,1

де ε и $d_{1,2}$ — диэлектрическая проницаемость и плотность раствора; M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов, n_1 и n_2 — их показатели преломления, X — молярные доли полярного растворителя.

$P^{\text{ор}}_{\text{раств}}$ — ориентационная поляризация раствора является суммарной величиной ориентационных поляризаций обоих компонентов. Значение величины $P^{\text{ор}}_{\text{раств.}}$ дает возможность вычислить ориентационную поляризацию полярного вещества ($P_2^{\text{ор}}$) в дипольном растворителе ($P_1^{\text{ор}}$)

$$P_2^{\text{ор}} = \frac{P^{\text{ор}}_{\text{раств}} - P_1^{\text{ор}} X_1}{1 - X_1}. \qquad (9)$$

Мы вычислили дипольный момент ацетона в этилацетате при 25°, пользуясь экспериментальными данными А. Н. Шидловской и Я. К. Сыркина [6]. Результаты вычислений ориентационной поляризации раствора в целом и ацетона представлены в табл. 2.

Таблица 2

Ацетон в этилацетате

Молярные доли ацетона	ε_{25}	d_{25}^{25}	A*	$P^{\text{ор}}_{\text{раств}}$	$P^{\text{ор}}_{\text{ац}}$	$\mu_{\text{ац}}$
0,0288	6,2626	0,8939	22,12	62,55	162,3	2,82
0,0684	6,6007	0,8907	21,81	66,29	158,6	2,78
0,0771	6,6845	0,8897	21,75	67,25	160,0	2,79
0,2769	8,6689	0,8823	20,52	86,39	156,5	2,76
				Средн.	159,3	2,78

$$* A = \frac{M_1 X_1}{d_1} \frac{(n_1^2 - 1)(n_1^2 + 2)}{8 n_1^2} + \frac{M_2 (1 - X_1)}{d_2} \frac{(n_2^2 - 1)(n_2^2 + 2)}{8 n_2^2}.$$

Для дипольного момента ацетона по формуле (7) получается значение 2,78 D, что очень близко к величине момента ацетона в бензоле (2,77 D). Необходимо отметить, что при очень малых концентрациях исследуемого молярного вещества формула (8) может дать неудовлетворительные результаты. Кроме того, она применима только в тех случаях, когда компоненты в смеси не вступают в химическое взаимодействие с образованием молекулярных соединений. Это обстоятельство дает возможность использовать нашу формулу для выяснения комплексообразования в двойных жидких системах, состоящих из двух полярных веществ. Вопрос этот в настоящее время нами исследуется.

В заключение отметим, что возможность определения ориентационной поляризации полярного вещества в полярном растворителе расширяет возможность определения дипольных моментов, так как имеется очень много дипольных веществ, весьма мало растворяющихся в таких аполярных растворителях, как бензол, гексан и другие.

ВЫВОДЫ

1. Дана формула, связывающая диэлектрическую проницаемость с дипольным моментом.

2. На 58 веществах из различных классов органических соединений, а также некоторых неорганических соединений показана применимость формулы для вычисления дипольного момента по величине диэлектрической проницаемости чистой полярной жидкости.

3. Рассмотрена применимость формулы для определения дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе.

Ростовский государственный университет

Поступила 5. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА
1. P. Debye, Phys. Zs., 36, 193, 1935.
2. R. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
3. J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
4. Я. К. Сыркин, ДАН, 35, 45, 1942.
5. Я. И. Френкель и А. И. Губанов, Усп. физ. наук, 24, 69, 1940.
6. А. Н. Шидловская и Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, 22, 913, 1948.
7. О. А. Осипов и И. К. Шеломов, Журн. физ. химии, 30, 608, 1956.

ON THE RELATION BETWEEN THE DIELECTRIC CONSTANT OF A POLAR LIQUID AND THE DIPOLE MOMENT

O. A. Osipov (Rostov on Don)

Summary

A formula has been proposed correlating the dielectric constant and the dipole moment. It has been demonstrated on 52 compounds from different classes of organic substances that the formula may be applied for calculating the dipole moment from the value for the dielectric constant of the pure polar liquid. The applicability of the formula for determining the dipole moment of a polar compound in a polar solvent has been examined.

СМЕШАННЫЕ ГИДРООКИСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

I. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ГИДРООКИСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ

А. Ю. Прокопчик, П. К. Норкус и А. М. Лунецкас

Большинство работ, посвященных вопросам изучения закономерностей гетерогенного катализа, как правило, связано с каталитическими газовыми реакциями. Значительно меньшее их число приходится на изучение гетерогенного катализа в водных растворах, хотя реакции этого типа очень многочисленны и представляют значительный интерес. Очень мало работ посвящено изучению каталитических свойств гидроокисных систем, микрогетерогенная природа которых подчас приводит к проявлению очень характерных свойств, заслуживающих пристального внимания.

В настоящей работе рассматривается каталитическое разложение гипохлорита кальция под воздействием смешанных катализаторов, получаемых на основе гидроокисей никеля, кобальта, железа и меди, в зависимости от их состава и температуры реакции при постоянном pH раствора. Эта реакция нами выбрана как модельная потому, что разложение этого практически важного соединения является типичной контактной реакцией группы нестойких неорганических кислородных соединений окислительно-восстановительного класса [1].

Хотя изучению каталитического разложения гипохлоритов в водном растворе посвящен ряд работ [2—9], однако многое в этой области еще остается неясным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЧАСТЬ

Раствор гипохлорита кальция приготовлялся нейтрализацией избытка взвеси химически чистой $Ca(OH)_2$ хлорноватистой кислотой при температуре не выше 5—10°C. HClO получалась из Cl_2O, образующегося при взаимодействии желтой окиси ртути в четыреххлористом углероде с хлором [10].

Получаемые таким путем исходные ~ 0,2 *M* растворы $Ca(ClO)_2$ отличаются высокой степенью чистоты — количество примесей в них в виде хлорида и хлората кальция не превышает 2—3% от количества гипохлорита.

Количественное определение гипохлорита выполнялось йодометрическим методом по Руппу [11], хлорат определялся броматометрически [12], количество общего связанного хлора (гипохлорит + хлорат + хлорид) определялось аргентометрически после восстановления кислородных соединений хлора до хлоридов нитритом натрия в кислом расворе [13].

Кроме указанных выше примесей, в исходных растворах $Ca(ClO)_2$ содержатся также некоторые количества растворенной (порядка 0,01 *M*) и взвешенной гидроокиси кальция. Наличие растворенной $Ca(OH)_2$ заметно повышает pH растворов, что существенно сказывается на стабильности гипохлорита, так как скорость его самопроизвольного разложения в значительной степени зависит от pH растворов [14, 15].

Поскольку для приготовления экспериментальных проб в опытах использовался фильтрованный раствор $Ca(ClO)_2$, взвешенная $Ca(OH)_2$ может рассматриваться лишь как своеобразный резерв щелочности, отчасти используемый для поддержания высокого pH в процессе хранения исходных растворов. Величина pH растворов $Ca(ClO)_2$, определяемая при помощи стеклянного и вспомогательного насыщенного каломельного электродов потенциометром ЛП-5 с ламповым усилителем ЛУ-2, при 18°C равна ≃ 12,5. Калибровочным буфером при измерениях со стеклянным электродом была смесь 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$ и 0,1 *M* NaOH в отношении 4 : 6 (pH при 18°C 12,37) [16].

При высоком pH самопроизвольное разложение гипохлорита кальция в растворе протекает настолько медленно [4], что не может сказываться на результатах наших каталитических исследований.

В качестве исходных соединений для приготовления катализаторов использовались 0,01 *М* растворы химически чистых солей $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$ и $CuCl_2$.

Во избежание наблюдаемого влияния очередности введения компонентов на активность образующихся гидроокисных катализаторов [2, 3] во всех случаях экспериментальные пробы приготовлялись одинаково: в исходный раствор соли или смеси солей катализатора вводится 5,0 *мл* исходного фильтрованного раствора $Ca(ClO)_2$, после чего объем полученного раствора доводится насыщенным при комнатной температуре раствором $Ca(OH)_2$ до 10,0 *мл*. Следовательно, смешанные двухкомпонентные катализаторы образуются вследствие совместного осаждения соответствующих гидроокисей под воздействием щелочного раствора гипохлорита кальция.

Дополнительно вводимая при приготовлении проб гидроокись кальция помогает сохранить высокое значение pH (в пределах 12,3—12,5) реакционной смеси, т. е. дает возможность проводить все опыты в строго определенных условиях и избежать осложняющего процесс влияния pH.

Для изучения каталитического разложения гипохлорита кальция избран волюмометрический метод, основанный на периодическом измерении объема кислорода, выделяющегося в ходе реакции

$$Ca(ClO)_2 \rightarrow CaCl_2 + O_2.$$

Кислород собирался над водой в 10 *мл* полумикробюретку. Глубина разложения гипохлорита кальция в исследуемых пробах была не менее 50%.

Разложение изучаемых проб проводилось в водяном термостате при 20, 30, 40, 60 и 80 $\pm$ 0,1°C. Во избежание диффузионных осложнений применялось механическое встряхивание реагирующей смеси с частотой 150—160 встряхиваний в минуту, что обеспечивает протекание процесса в кинетической области.

Для количественного выражения каталитической активности изученных гидроокисных катализаторов использована среднеарифметическая величина констант скорости реакции первого порядка. Хочется, однако, отметить, что такое выражение активности изученных катализаторов несколько условное, поскольку механизм кислородного каталитического разложения гипохлоритов до сих пор не выяснен, а кинетические данные в некоторых случаях приводят к порядкам реакции, выражаемым дробными числами в пределах от нуля до единицы [4—6].

Расчеты констант выполнены по уравнению

$$k_1 = \frac{2,303}{t} [\lg V_0 - \lg (V_0 - V_t)],$$

где t — время в минутах от начала разложения, V_0 — общее количество кислорода в миллилитрах содержащегося в данной пробе гипохлорита кальция в начале опыта, V_t — количество кислорода в миллилитрах, выделившееся при разложении гипохлорита кальция за время t; размерность константы — мин.$^{-1}$.

Расчеты энергии активации E и логарифма предэкспоненциального множителя $\lg k_0$ выполнены по уравнению Аррениуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучены два типа смешанных гидроокисных катализаторов: $Ni(OH)_3$—$Fe(OH)_3$ и $Co(OH)_3$—$Cu(OH)_2$. Основой для их приготовления были избраны два сравнительно активных катализатора — гидроокиси никеля и кобальта, вторыми компонентами взяты индивидуально малоактивные катализаторы — гидроокиси железа и меди.

Сравнительная активность вышеуказанных однокомпонентных катализаторов приведена на рис. 1, а некоторые кинетические характеристики в табл. 1.

Черная гидроокись никеля, вероятнее всего, является рентгеноморфным [18] твердым раствором $Ni(OH)_2$ в $Ni(OH)_4$ [19], который мы несколько условно записываем в виде $Ni(OH)_3$. Буро-черная гидроокись кобальта, которую мы обозначаем в виде $Co(OH)_3$, также содержит некоторое количество кобальта со степенью окисления выше трех [19]. Структура этой смеси рентгеноаморфная.

Гидроокись железа в условиях наших опытов выпадает в виде бурой рентгеноаморфной $Fe(OH)_3$ [20—22]. Дополнительно следует отметить, что в растворах с высоким pH, таких, например, как наши, при более высоких температурах ($>$ 40°C) бурая $Fe(OH)_3$ подвержена быстрой реакции с гидроокисью кальция, причем образуется каталитически неактивное соединение, по-видимому, феррит кальция [9]. Поэтому для более точной характеристики каталитической активности $Fe(OH)_3$ опыты проводились со сравнительно большими ее количествами (табл. 1), дающими возможность избежать отрицательного действия $Ca(OH)_2$.

Сложным является взаимодействие образующейся гидроокиси меди $u(OH)_2$ с гипохлоритом: каталитическая активность этого продукта, означаемого нами условно в виде $Cu(OH)_2$, очень резко уменьшается процессе реакции разложения (рис. 1). Возможно, что здесь, как и случае аналогичного разложения перекиси водорода [23], мы имеем ло с образованием каталитически неактивного перекисного соединения ша $CuO_2 \cdot xH_2O$. С на-оплением этого соедине-ия активность медного атализатора резко умень-шается, пока в конечном тоге не устанавливается авновесие, при котором ерный продукт взаимодей-твия гидроокиси меди с ипохлоритом проявляет ишь очень незначитель-ую каталитическую ак-ивность (близкая к гори-онтальной часть кривой разложения гипохлорита альция на рис. 1). Сле-ует, однако, отметить, что онкретных перекисных оединений меди выделить з наших реакционных месей нам пока не уда-ось.

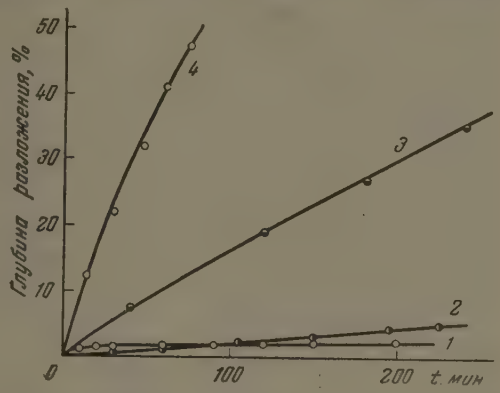


Рис. 1. Разложение гипохлорита кальция в водном растворе под воздействием гидроокисей при 40° С: *1* — $Cu(OH)_2$; *2* — $Fe(OH)_3$; *3* — $Ni(OH)_3$ и *4* — $Co(OH)_3$. Количество гидрооксей в реакционной смеси 0,01 *м-мол*, начальная концентрация $Ca(ClO_2)$ —0,1 *М*

Специфичность проявления каталитической активности $Cu(OH)_2$ ишает нас возможности дать более подробную характеристику этого ката-изатора. Следует отметить, что активность катализаторов изменяется ли-ейно с увеличением их количества (в пределах 0,0025—0,025 *м-моля* в реак-ионной смеси). Понятно, что линейная зависимость для $Fe(OH)_3$ исчезает

Таблица 1

Кинетические характеристики некоторых гидроокисных катализаторов. Начальная концентрация $Ca(ClO)_2$ в смеси ~ 0,1 *М*

Катализатор и его количество в реакционной смеси, *м-моль*	$k_1 \cdot 10^3$ мин.$^{-1}$	Температура, °С	Энергия активации *E*, *кал/моль*	Температурный коэффициент реакции, γ	Логарифм предэкспоненциального множителя lg k_0
$u(OH)_3$, 0,1	1,1 8,3 38 145	20 40 60 80	17170	2,44	9,85
$i(OH)_3$, 0,01	0,22 0,75 1,95 10,5 44	20 30 40 60 80	18740	2,63	10,34
$e(OH)_3$, 0,05	0,46 11,2	30 60	21380	2,91	12,08
амопроизвольное разложение 0,3 *М* $Ca(ClO)_2$ *			26500	3,46	15,7

* Данные взяты для сравнения из работы одного из нас [17]. Указанные величины ассчитаны для интервала 40—70° С.

при более высоких температурах и малых концентрациях вследствие реакции с $Ca(OH)_2$, а для $Cu(OH)_2$ линейная зависимость может наблюдаться лишь в самом начале реакции до дезактивации катализатора.

Как видно из приведенных данных, однокомпонентные гидроокисные катализаторы обладают довольно четкими индивидуальными чертами. Картина заметно меняется при изготовлении из этих гидроокисей соосажденных смешанных катализаторов — $Ni(OH)_3$ — $Fe(OH)_3$ и $Co(OH)_3$ — $Cu(OH)_2$, обозначаемых в дальнейшем в тексте сокращенно Ni — Fe и Co—Cu. Смеси отличаются значительной стабильностью каталитической активности, причем активность значительно превосходит аддитивную величину для соответствующих компонентов.

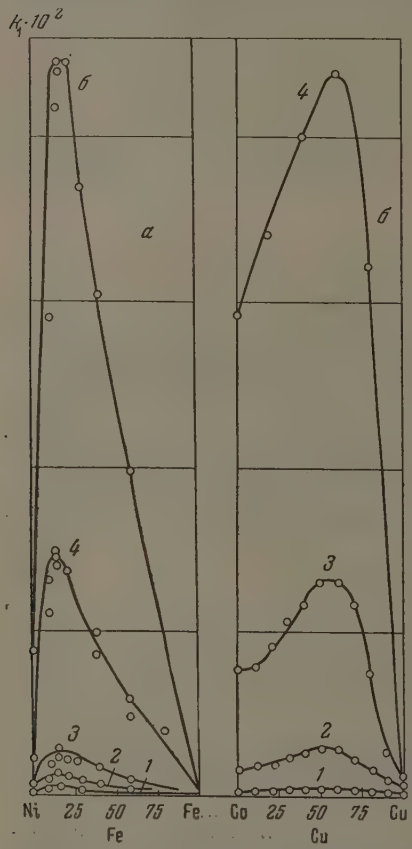


Рис. 2. Зависимость каталитической активности двухкомпонентных гидроокисных катализаторов от соотношения компонентов в смеси и от температуры. Суммарное количество гидроокисей в реакционной смеси 0,01 *м-мол*, начальная концентрация $Ca(ClO)_2$ 0,1 *М*. *а* — смесь $Ni(OH)_3$ + $Fe(OH)_3$: *1* — 20°; *2* — 30°; *3* —40°, *4*—60°; *5* — 80° С. *б* — смесь $Co(OH)_3$ + $Cu(OH)_2$: *1* — 20°; *2* — 40°; *3* — 60°; *4*— 80° С

Экспериментальные данные и расчеты по ним, характеризующие кинетические свойства изученных смешанных катализаторов Ni—Fe и Co—Cu, приводятся на рис. 2 и 3 и в табл. 2.

Как видно из рис. 2, каталитическая активность смешанных катализаторов превосходит аддитивную активность соответствующих компонентов, причем четко выявляется максимум каталитической активности, соответствующий определенному соотношению компонентов.

Кроме того, важно отметить, что при всех температурах исследования, т. е. в пределах 20—80°С, соотношения гидроокисных компонентов, соответствующих максимальным активностям смешанных катализаторов, остаются неизменными. Так, для Ni—Fe максимальная активность наблюдается при молекулярном процентном соотношении компонентов ~85:15, а для Co—Cu — при 2 : 3.

Сопоставляя оптимальный компонентный состав обоих изученных смешанных катализаторов, легко заметить, что в случае Ni—Fe основным веществом смеси является индивидуально активный компонент $Ni(OH)_3$, а в случае Co—Cu — индивидуально малоактивная гидроокись $Cu(OH)_2$. Несмотря на это различие, оба смешанных катализатора обладают очень высокой и близкой по величине активностью.

Зависимость активности смешанных катализаторов от температуры практически неизменна не только для оптимальных смесей, но и во всех остальных случаях. В этом нетрудно убедиться как по рис. 2, так и по близким для всех стехиометрических соотношений температурным коэффициентам изучаемой каталитической реакции (см. табл. 2).

Таблица 2

Кинетические характеристики двухкомпонентных гидроокисных катализаторов $Ni(OH)_3 - Fe(OH)_3$ и $Cu(OH)_3 - Co(OH)_2$

оличество компонентов в реакционной смеси 0,01 *ммоля*, начальная концентрация $Ca(ClO)_2 \sim 0,1$ *M*

Катализатор	Соотношение компонентов в мол. %	$k_1 \cdot 10^3$ мин.$^{-1}$ при 20° С	$k_1 \cdot 10^3$ мин.$^{-1}$ при 60° С	*E*, 20—60° С, *кал/моль*	lg k_0 для интервала 20—60° С	Температурный коэффициент реакции, γ 20—60°С
(OH)$_3$ — Fe(OH)$_3$	100: 0	0,22	10,5	18 740	10,34	2,63
	90: 10	1,75	63,0	17 300	10,15	2,46
	85: 15	2,12	72,5	17 050	10,05	2,43
	80: 20	1,82	70,0	17 620	10,41	2,50
	70: 30	1,30	57,0	18 250	10,73	2,58
	60: 40	1,05	45,0	18 140	10,56	2,57
	50: 50	0,82	36,0	18 260	10,53	2,58
	40: 60	0,60	27,5	18 460	10,55	2,60
	20: 80	0,27	14,0	19 060	10,65	2,69
(OH)$_3$— Cu(OH)$_2$	100: 0	1,10	38,0	17 170	9,85	2,44
	90: 10	1,20	40,0	16 990	9,76	2,42
	80: 20	1,39	45,0	16 850	9,72	2,40
	70: 30	1,66	52,0	16 690	9,67	2,38
	60: 40	1,91	58,0	16 570	9,64	2,36
	50: 50	2,14	64,0	16 470	9,62	2,35
	40: 60	2,19	65,0	16 430	9,60	2,34
	30: 70	1,71	57,0	16 990	9,91	2,41
	20: 80	1,03	37,0	17 360	9,97	2,46

Исходя из всего вышесказанного, можно утверждать, что во всех слу-ях соосаждения гидроокисей Co—Cu и Ni—Fe наблюдается взаимная тивация компонентов, однако степень активации зависит от количест-енного соотношения компонентов.

Плавность изменений каталитической активности смешанных катали-торов Co—Cu и Ni--Fe с изменением температуры и состава дает осно-ние также утверждать неизменность механизма разложения $Ca(ClO)_2$ изученных гидроокисных катализаторах. Дополнительным аргументом поддержку последнего утверждения может служить четкая линейность висимости логарифма константы скорости разложения $Ca(ClO)_2$ в при-тствии Co—Cu от обратной температуры (рис. 3).

Характерное расположение прямых, связанных с определенным сте-иометрическим составом смешанного катализатора, дает основание пред-олагать, что механизм каталитического разложения $Ca(ClO)_2$ во всех учаях остается один и тот же, а меняется лишь его кинетический уровень.

Зависимость lg $k_1 - f(1/T)$ для Ni—Fe аналогична приведенной на ис. 3 для Co—Cu.

Расчет кинетических характеристик реакции разложения гипохлорита льция в присутствии смешанных катализаторов Co—Cu и Ni—Fe (см. бл. 2) показывает, что повышение их каталитической активности свя-но с понижением энергии активации реакции.

Минимальная величина *E* для Ni—Fe 17 050 *кал/моль* соответствует мой активной смеси. т. е. 85 : 15 мол. %. То же самое наблюдается и я Co—Cu (16 430 *кал/моль* для смеси 2 : 3).

С изменением энергии активации симбатно с последней меняется и ве-чина логарифма предэкспоненциального множителя (в выражении для онстанты скорости).

Характерно, что энергии активации, равно как и логарифм предэкспоненциального множителя, в широких пределах изменения соотношения компонентов в Co—Cu и Ni—Fe не изменяются существенно. Например, для Co—Cu уменьшение энергии активации для самой активной смеси (2 : 3) по сравнению с чистой $Co(OH)_3$ составляет ~ 700 *кал/моль*; для Ni—Fe (~6 : 1) и $Ni(OH)_3$ эта разность несколько больше и достигает ~ 1700 *кал/моль*. Заметно большей эта разность должна бы быть для

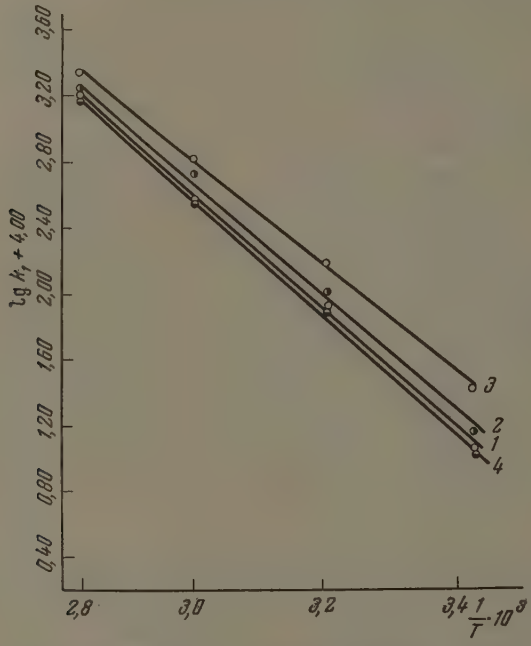


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции каталитического разложения гипохлорита кальция в присутствии смеси $Co(OH)_3$ — $Cu(OH)_2$ от обратной температуры. Суммарное количество гидроокисей в реакционной смеси 0,01 *м-мол*, начальная концентрация $Ca(ClO)_2$—0,1 *M*. Соотношения: *1*—Co—Cu= =100 : 0; *2* — 80 : 20; *3* — 40 : 60 и *4* — 20 : 80

оптимумов и чистых малоактивных компонентов, т. е. $Cu(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ (например, для Ni— Fe (~6 : 1) и $Fe(OH)_3$ ~ 4000 *кал/моль*).

Вообще из кинетических данных ясно, что во всех случаях применения смешанных катализаторов типа Co—Cu и Ni—Fe энергия активации кислородного разложения $Ca(ClO)_2$ ниже, чем для соответствующих однокомпонентных катализаторов.

Плавность же симбатного изменения величин E и $\lg k_0$ с изменением состава смешанных катализаторов лишний раз подчеркивает неизменность механизма каталитической реакции разложения гипохлорита кальция в присутствии изученных смесей.

Но если чисто кинетические черты Ni—Fe и Co—Cu достаточно ясны, то значительно труднее дать характеристику механизма самой активации компонентов. Приходится довольствоваться лишь некоторыми более или менее вероятными предпосылками.

Так, в отношении Ni—Fe можно считать, что решающим фактором в процессе активации Ni—Fe является диспергирующее влияние гидро-

киси железа на гидроокись никеля, поскольку известно [22], что индивидуально рентгенокристаллическая $Ni(OH)_2$ при совместном ее осаждении с $Fe(OH)_3$ образует рентгеноаморфную смесь. Оптимальная структура, видимо, связана с определенным соотношением компонентов, которое не обязательно должно соответствовать самой активной смеси, так как на активности сказывается не только оптимальная структура смеси, но и активность составных компонентов.

Следует отметить также, что $Fe(OH)_3$ действует на гидроокись никеля стабилизирующе. Нами, например, выяснено, что одна гидроокись никеля, выдержанная в течение 48 час. в условиях комнатной температуры в маточном растворе, дезактивируется более чем в три раза, в то время как Ni—Fe в такой степени дезактивируется лишь после 1200-часового старения. $Fe(OH)_3$ обладает очень высокой стабильностью.

В системе Co—Cu механизм активации также пока неясен, тем более что в данной системе в оптимальной смеси основным компонентом становится индивидуально очень нестойкая $Cu(OH)_2$. Ясно лишь то, что гидроокись меди, соосажденная с гидроокисью кобальта, становится стабильной — теряет свойство быстро дезактивироваться. Возможно, что в смеси с $Co(OH)_3$ гидроокись меди не переходит в перекисное — каталитически неактивное соединение, сохраняя свою начальную структуру. Во всяком случае нами выяснено, что в процессе старения подверженная заметной дегидратации гидроокись меди, в случае ее соосаждения с гидроокисями кобальта или никеля, образует смеси, в которых она длительное время не изменяется. Аналогичные данные приведены и у Квартароли [24].

Типичной чертой взаимной активации является также то обстоятельство, что смеси Co—Cu в процессе старения дезактивируются значительно медленнее, чем их составные компоненты в отдельности (особенно $Cu(OH)_2$).

Более детальное исследование механизма активации компонентов в смешанных гидроокисных катализаторах является целью наших дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Исследована в зависимости от температуры и соотношения компонентов каталитическая активность смешанных катализаторов $Co(OH)_3$—$Cu(OH)_2$ и $Ni(OH)_3$—$Fe(OH)_3$ в реакции разложения гипохлорита кальция.

2. Установлено, что каталитическая активность изученных смешанных катализаторов при всех соотношениях компонентов значительно превосходит соответствующие аддитивные активности.

3. Выяснено, что повышение каталитической активности смешанных катализаторов связано с понижением энергии активации реакции разложения $Ca(ClO)_2$ в растворе.

4. На основе кинетических данных утверждается, что механизм реакции разложения $Ca(ClO)_2$ во всех случаях применения изученных гидроокисных катализаторов остается неизменным. Следовательно, уровень каталитической активности смешанных катализаторов зависит лишь от стехиометрических пропорций и степени взаимной активации компонентов.

Академия наук Литовской ССР
Институт химии и химической технологии
Вильнюс

Поступила
5. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 8, 110, 1955.
2. N. M. Bell, Zs. allg. anorg. Chem., 82, 145, 1913.
3. Ф. М. Перельман, Проблемы кинетики и катализа, 5, 145, 1948.
4. O. R. Howell, Proc. Roy. Soc., 104A, 134, 1924.
5. E. Chirnoaga, Journ. Chem. Soc., 1693, 1926.

6. J. R. Lewis, Journ. phys. Chem., 32, 243, 1808, 1928.
7. J. R. Lewis, Journ. phys. Chem., 35, 915, 1931.
8. J. R. Lewis, F. Seegmiller, Journ. phys. Chem., 37, 917, 1933.
9. А. Ю. Прокопчик и И. В. Яницкий, Журн. физ. химии, 28, 1999, 1954.
10. J. Ourisson, M. Kastner, Congr. chim. ind. Nancy, 18, 983, 1938.
11. E. Rupp, Zs. analyt. Chem., 56, 580, 1917.
12. K. Peters, E. Deutschlander, Apoth. Zs., 41, 594, 1926.
13. А. Ю. Прокопчик и П. К. Норкус, Труды АН Литовской ССР, серия Б, № 3, 17, 1955.
14. К. М. Маркузе, За реконстр. текстильной пром., 14,43, 1935.
15. R. M. Chapin, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2211, 1934.
16. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, ГХИ, Москва—Ленинград, 1947.
17. А. Ю. Прокопчик, Журн. физ. химии, 29, 1020, 1955.
18. M. Le Blank, R. Müller, Zs. Elektrochem., 39, 204, 1933.
19. С. И. Соболь, Журн. общ. химии, 23, 901, 1953.
20. S. R. Gupta, S. Ghosh, Koll.-Zs., 132, 141, 1953.
21. С. А. Левина и Н. Ф. Ермоленко, Колл. журн., 17, 287, 1955.
22. A. Krause, M. Rychlewska, Rocz. Chem., 27, 417, 1953.
23. Е. И. Шпитальский, Н. Н. Петин и В. А. Коновалова, ЖРФХО, 60, 1237, 1928.
24. A. Quartaroli, Ann. chim. applicata, 24, 70, 1934.

MIXED HYDROXIDE CATALYSTS

1. TWO-COMPONENT HYDROXIDE CATALYSTS OF THE DECOMPOSITION OF CALCIUM HYPOCHLORITE

A. Yu. Prokopchik, *P. K. Norkus* and *A. M. Lunetskas* (*Vilno*)

Summary

The dependence has been studied in the decomposition of calcium hypochlorite of the activity of the mixed catalysts $Co(OH)_3$-$Cu(OH)_2$ and $Ni(OH)_3$-$Fe(OH)_3$ on the temperature and the component ratio. At all component ratios the activity of the catalysts was found to be significantly higher than the sums of the activities of the corresponding components. This increase was found to be connected with a decrease in the activation energy of the $Ca(ClO)_2$ decomposition in the solution. It was suggested on kinetic grounds that in all cases of application of the above catalysts a single mechanism obtains. Hence the level of the catalytic activity of the mixed catalysts depends only upon the stoichiometric proportions and the degree of reciprocal activation of the components.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ H_2 и O_2 В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА Pt- и Au- ЭЛЕКТРОДАХ

К. И. Розенталь и В. И. Веселовский

В настоящее время все более широкое развитие получают исследования процессов, протекающих в водных растворах под действием радиации. В связи с этим изучение поведения растворов гремучих смесей в электрохимических системах приобретает большое значение.

В работе И. И. Залкинд и В. И. Веселовского [1] было показано, что при действии излучения на систему Pt — раствор серной кислоты, в результате радиолиза воды и образования атомов водорода и радикалов гидроксила, происходит изменение электрохимических параметров системы. Потенциал Pt-электрода, благодаря его способности хорошо адсорбировать и легко ионизировать водород [2], принимает значение, близкое к потенциалу водородного электрода.

С этой точки зрения было интересно исследовать электрохимическое поведение анодно-поляризованного Pt-электрода в растворах электролитов, насыщенных гремучим газом или смесями H_2 и O_2 различного состава, и сравнить его с поведением в этих условиях Au-электрода, который, как известно, слабо адсорбирует водород [3].

Такое исследование имеет и самостоятельное значение, так как позволит выяснить взаимное влияние двух протекающих на электродах процессов — окисления водорода и восстановления кислорода — и даст возможность установить связь между электрохимическими и каталитическими свойствами металлических катализаторов в этих процессах.

МЕТОДИКА

Поляризационные измерения в растворах 1 $N H_2SO_4$ и 1 $N HClO_4$, насыщенных соответственно H_2, O_2 или их смесью при различных давлениях, осуществлялись при помощи метода анодной полярографии, разработанного и описанного авторами ранее [4]. Испытуемыми электродами служили гладкие платиновая и золотая проволоки диаметром 0,5 *мм* и длиною 5 *мм*. Перед опытом Pt-электрод очищался травлением в горячей царской водке, а Au-электрод — в горячей концентрированной азотной кислоте в течение 8—10 сек., после чего они промывались в дважды перегнанной воде.

При снятии I—E кривых, начиная от 0 до 1,6 V*, в качестве катода и одновременно электрода сравнения использовался палладиевый водородный электрод в том же растворе; при снятии обратных кривых, начиная от 1,5 до 0 V, для этих целей был применен перекисносвинцовый электрод в растворе 1 $N H_2SO_4$, потенциал которого во время измерений оставался постоянным и равным 1,58 V. Во всех опытах скорость вращения электродов была равна 2000 об мин. и скорость наложения потенциала 4 mV/сек.

Водород и кислород получались электролизом. Смесь газов требуемой концентрации приготовлялась в газовой бюретке объемом 500 *см*³. Изменение парциального давления испытуемого газа достигалось путем добавления к нему определенного объема азота, тщательно очищенного от следов кислорода. Перед впуском в прибор соответствующие газы проходили через ловушку с жидким воздухом.

Воспроизводимые поляризационные кривые получались после активации электрода многократной быстрой анодной поляризацией от высоких анодных потенциалов 1,5 до 0,2 V в течение 2—3 мин.

---

* В работе все потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое окисление водорода и восстановление кислорода на Pt- и Au-электродах в растворе 1 N H_2SO_4. Прежде чем исследовать электрохимическое окисление гремучего газа на Pt- и Au-электродах в растворе 1 N H_2SO_4, необходимо было изучить в этих условиях окисление водорода и восстановление кислорода в отдельности.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые прямого (кривая *1*) и обратного (кривая *2*) хода, снятые на Pt-электроде в 1 N H_2SO_4, насыщенной водородом при 1 *атм*. Кривые характеризуются хорошо выраженной площадкой предельного тока ионизации водорода, величина которого прямо пропорциональна давлению водорода в газовой фазе в интервале от 1 до 0,1 *атм* с точностью до 2—4%.

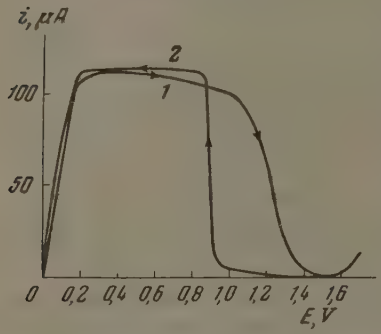


Рис. 1. Ионизация водорода на Pt-электроде в 1 N H_2SO_4. *1* — прямой ход; *2* — обратный ход после достижения потенциала 1,6 V

Между кривыми прямого и обратного хода имеется петля гистерезиса, наличие которой свидетельствует о том, что в области высоких анодных потенциалов, вследствие образования поверхностных окислов платины, происходит пассивация электрода по отношению к процессу ионизации водорода. Аналогичное явление наблюдалось в работе А. Н. Фрумкина и Э. А. Айкозяна [5].

На рис. 2 приведены кривые анодной поляризации Au-электрода, снятые при различных скоростях наложения потенциала в растворе 1 N H_2SO_4, насыщенном водородом. Эти кривые не зависят от скорости вращения электрода и практически совпадают с соответствующими кривыми, полученными в атмосфере азота.

Таким образом в противоположность Pt-электроду, на Au-электроде не протекает реакция ионизации водорода во всем исследуемом интервале

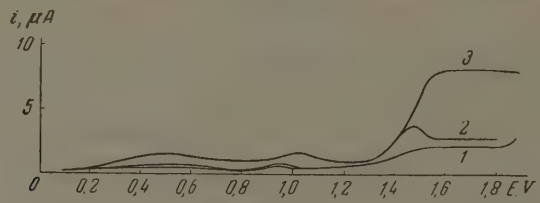


Рис. 2. Кривые анодной поляризации Au-электрода в 1N H_2SO_4, полученные в атмосфере водорода при различных скоростях наложения потенциала: *1* — $\Delta V/\Delta t = 4$ mV/сек.; *2* — $\Delta V/\Delta t = 8$ mV/сек.; *3* — $\Delta V/\Delta t = 32$ mV/сек.

потенциалов при указанных выше условиях. Отсюда следует, что водород, так же как и азот, является индифферентным газом по отношению к анодно-поляризованному Au-электроду. Это, по-видимому, объясняется очень малой адсорбцией водорода на последнем.

Как видно из рис. 2, на кривой *3* в области потенциалов 1,3—1,6 V имеется полярографическая волна, которая, очевидно, характеризует ток заряжения Au-электрода при потенциалах окисления его поверхности. Независимость скорости окисления золота от потенциала, вероятно, свя-

на с наличием одновременно двух компенсирующих друг друга факто-в: ускоряющего действия потенциала на процесс анодного окисления растущего с потенциалом заполнения поверхности золота кислородом, рмозящим этот процесс.

Для изучения кинетики электрохимического восстановления кислорода а Pt-электроде были сняты поляризационные кривые в растворе 1 N $_2SO_4$, насыщенном кислородом, изображенные на рис. 3. Кривая *1* сни-алась при сдвиге потенциала в катодную сторону, начиная от 1,58 V, ривая *2* — в обратном направлении. На обеих кривых имеется поляро-рафическая волна восстановления кислорода с потенциалами полуволны, ответственно равными 0,65—0,68V и -0,3 V, и предельным током, прямо про-орциональным давлению кислорода в азовой фазе в интервале от 1 до 0,1 *атм* точностью до 2—4%.

Большая петля гистерезиса между ривыми рис. 3 объясняется тем, что при отенциалах 0—0,2 V (кривая *2*) восста-овление кислорода происходит, вероят-о, при участии адсорбированного на оверхности платины водорода.

Так как потенциал полуволны восста-новления кислорода (кривая *1*) равен ормальному окислительно-восстанови-ельному потенциалу восстановления его H_2O_2, согласно уравнению:

$$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$$

$E_0 = 0,68$ V, нами были изучены процес-ы анодного окисления и катодного вос-становления H_2O_2 на Pt-электроде в тех же самых условиях проведения опыта.

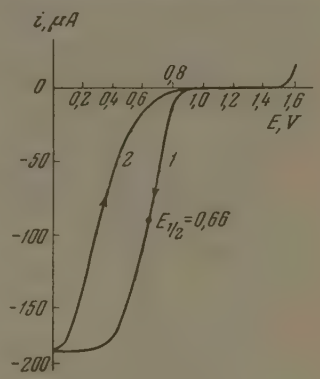


Рис. 3. Катодное восстановление кислорода на Pt-электроде в 1 N H_2SO_4: *1* — снималась, начиная от потенциала 1,58 V, *2* — в обратном направлении

Электрохимическое окисление и восстанов-ление H_2O_2 на Pt-электроде в растворе 1 N H_2SO_4. На рис. 4 даны поляризационные кривые прямого (кривая *1*) и обратного (кривая *2*) хода, снятые в растворе 1 N H_2SO_4 + $0,5 \cdot 10^{-3}$ N H_2O_2 в атмосфере азота. На кривой *1* имеется хорошо выраженная волна окисления H_2O_2 с $E_{1/2} = 1,08$ V и предельным током, прямо пропорциональным концентрации H_2O_2 в пределах $10^{-2} - 10^{-4}$ M (4). В этой области потенциалов кривая *1* почти совпадает с обратной кривой *2*, что указывает на обратимость процесса анодного окисления H_2O_2 в этих условиях.

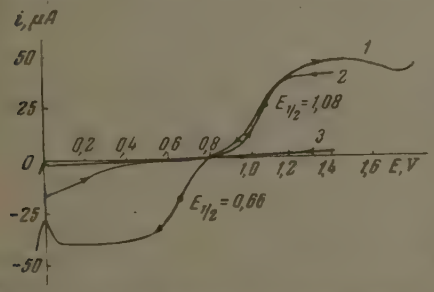


Рис. 4. Поляризационные кривые, снятые на Pt-электроде в растворе 1N H_2SO_4 + +$0,5 \cdot 10^{-3}N$ H_2O_2 в атмосфере азота: *1*—прямой ход; *2* — обратный ход после достижения потенциала 1,4V; *3* — обратный ход кривой «фона», снятой в 1 N H_2SO_4

В отличие от кривой прямого хода, на обратной кривой в области отрицательных токов появляется волна восстановления O_2 в H_2O_2 с $E_{1/2} = 0,67$ V и предельным током, приблизительно равным предельному току волны анодного окисления H_2O_2. На соответствующей кривой, снятой в «фоне» в атмосфере азота, такая волна отсутствует (кривая *3*).

Появление на кривой *2* волны восстановления кислорода после анодного окисления H_2O_2 объясняется тем, что продуктом окисления послед-

ней является кислород, который, образуясь на электроде в области потенциалов 1—1,4 V, снова восстанавливается в H_2O_2 при менее положительных потенциалах.

Электрохимическое окисление и восстановление газовых смесей H_2 и O_2 на Pt-электроде в растворе 1 *N* H_2SO_4. Поляризационные кривые, снятые в растворе 1*N* H_2SO_4 при насыщении его газовыми смесями, в которых отношения концентраций H_2 к O_2 соответственно менялось от 100% H_2 к 100% O_2 при общем давлении смеси, равном 1 *атм*, изображены на рис. 5. В зави-

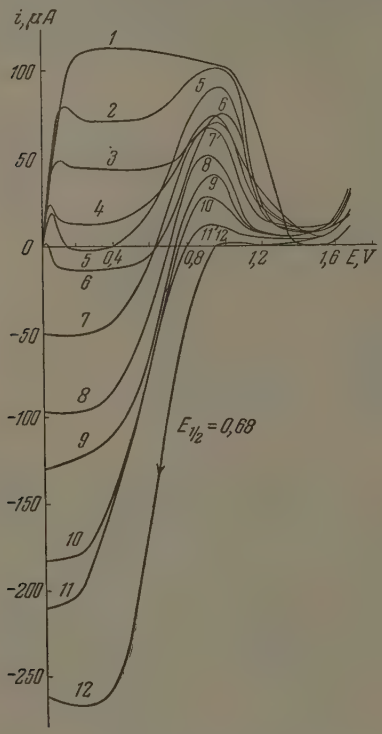


Рис. 5

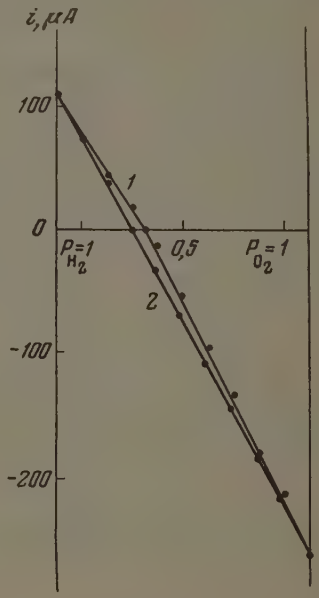


Рис. 6

Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные на Pt-электроде в 1*N* H_2SO_4 при насыщении ее газовыми смесями H_2 и O_2 различного состава: *1* — 100% H_2; *2* — $H_2 : O_2 = 9 : 1$; *3* — $H_2 : O_2 = 8 : 2$; *4* — $H_2 : O_2 = 7 : 3$; *5* — $H_2 : O_2 = 6{,}6 : 3{,}3$; *6* — $H_2 : O_2 = 6 : 4$; *7* — $H_2 : O_2 = 5 : 5$; *8* — $H_2 : O_2 = 4 : 6$; *9* — $H_2 : O_2 = 3 : 7$; *10* — $H_2 : O_2 = 2 : 8$; *11* — $H_2 : O_2 = 1 : 9$; *12* — 100% O_2

Рис. 6. Зависимость *1* — $i_{d\,см}$ и *2* — $i_{d\,H_2} - i_{d\,O_2}$ от парциального давления каждого газа в смеси

симости от избытка водорода или кислорода в газовой смеси по отношению к их стехиометрическим количествам, на *I—E* кривых в интервале потенциалов 0—0,8 V появляется полярографическая волна ионизации водорода (кривые *2—4*) или восстановления кислорода (кривые *6—11*). Предельные токи этих волн зависят от парциального давления каждого газа в смеси, согласно кривой *1* рис. 6.

Как видно из рис. 5 (кривая *5*) и рис. 6 (кривая *1*), в растворе 1*N* H_2SO_4, насыщенном гремучим газом или смесью H_2 и O_2, в котором отношения концентраций H_2 к O_2 в газовой фазе близки к стехиометрическим, ток поляризации при потенциалах 0,1—0,4 V близок или равен нулю. Расчет показывает, что в этом случае, при учете растворимости и коэффициентов диффузии каждого газа в растворе, предельные токи ионизации водорода

восстановления кислорода должны приблизительно компенсировать руг друга. Действительно, кривая 2 рис. 6, показывающая зависимость азности предельных токов i_{dH_2} и i_{dO_2} от парциального давления каждого аза в смеси, сравнительно мало отклоняется от кривой *1*. На основании ого можно сделать заключение, что при данных условиях проведения ыта процессы ионизации водорода и восстановления кислорода на Pt-лектроде в 1*N* H_2SO_4, в области потенциалов 0—0,4 V, протекают, по-ідимому, независимо друг от друга, причем скорости этих процессов первом приближении пропорциональны парциальному давлению каждого аза в смеси (рис. 6). Кроме того, эти результаты дают возможность исполь-овать метод анодной полярографии с вращающимся Pt-микроэлектродом ля аналитического определения концентраций H_2, O_2 и их смеси в раство-е 1*N* H_2SO_4.

В таблице приведены стационарные потенциалы Pt-электрода, изме-енные в 1*N* H_2SO_4 в отсутствие поляризующего тока при соответствую-ших концентрациях H_2 и O_2 в смеси.

$[H_2]:[O_2]$ в газовой фазе	$[H_2]:[O_2]$ в растворе	φ без перемешивания, V	φ при перемешивании, V
9 : 1	5 : 1	0	0
8 : 2	2,2 : 1	0	0
7 : 3	1,3 : 1	0,03—0,02	0,01 *
6 : 4	1 : 1,2	0,5—0,66	0,3—0,5 *
5 : 5	1 : 1,8	0,6—0,7	0,4—0,5
4 : 6	1 : 2,7	0,7—0,8	0,5—0,6
3 : 7	1 : 4,2	0,8	0,55—0,65
2 : 8	1 : 7,2	0,8	0,65—0,7
1 : 9	1 : 16,5	0,85	0,8

* Потенциал неустойчив и сильно зависит от условий перемешивания раствора.

Опыт показывает, что в растворе, в котором концентрация раствореннного водорода больше или близка к стехиометрическому количеству по отношению к растворенному кислороду, потенциал Pt-элктрода практи-чески равен нормальному водородному потенциалу ($i_{d\ см} > 0$). В тех же случаях, когда концентрация растворенного водорода меньше стехиомет-рической, потенциал электрода сдвигается в анодную сторону и тем больше, чем выше концентрация кислорода ($i_{d\ см} < 0$).

На всех *I—E* кривых рис. 5, начиная с потенциалов 0.4—0,6 V, на-блюдается рост тока до максимального значения при 0,9—1.1 V и даль-нейшее его уменьшение почти до токов «фона» при 1,2—1,4 V. Величина этих токов, очевидно, характеризует процесс ионизации водорода при по-тенциалах, при которых скорость восстановления кислорода очень мала.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые, полученные в раство-ре 1*N* H_2SO_4, насыщенном гремучим газом при давлениях, соответственно равных 1; 0,5 и 0.25 *атм*. Из анализа кривых следует, что при потенциа-лах 0,1—0,4 V ток поляризации практически равен нулю, независимо от давления гремучего газа. Это значит, что в присутствии гремучего газа в растворе значительно увеличивается поляризумость Pt-электрода, так как достаточно поляризовать его очень малыми токами ($\sim 10^{-7}$ A), чтобы сдвинуть потенциал от 0 до $\sim$ 0,6 V.

Наличие небольшого максимума тока в области нормального водород-ного потенциала по-видимому, связано с ионизацией водорода, электро-химически выделенного на электроде.

Между кривыми прямого (кривая *1*) и обратного (кривая *1'*) хода рис. 7 имеется большая петля гистерезиса, показывающая, что пассивация электрода по отношению к процессу ионизации водорода в области высоких анодных потенциалов во много раз больше в присутствии кислорода, чем в отсутствие его.

Электрохимическое окисление водорода и восстановление кислорода на Pt-электроде в растворе $1N$ $HClO_4$. На рис 8 даны *I—E* кривые прямого (кривая *1*) и обратного (кривая *2*) хода, снятые в растворе $1N$ $HClO_4$, насыщенном водородом.

На обратной кривой *2* отсутствует второй максимум тока, а в области потенциалов 0,25—0,85 V токи ионизации водорода в несколько раз больше соответствующих токов кривой *1*. Это значит, что в результате анодной поляризации Pt-электрода в $1N$ $HClO_4$ происходит, с одной стороны, полное торможение процесса окисления водорода при потенциалах 1,1—1,3V, с другой,— в отличие от $1N H_2SO_4$, значительная активация поверхности Pt по отношению к процессу ионизации водорода в интервале 0,25—0,85 V. Оба эти явления, вероятно, определяются изменением состояния поверхности Pt-электрода при анодной поляризации вследствие адсорбции анионов ClO_4' и образования поверхностных кислородных соединений.

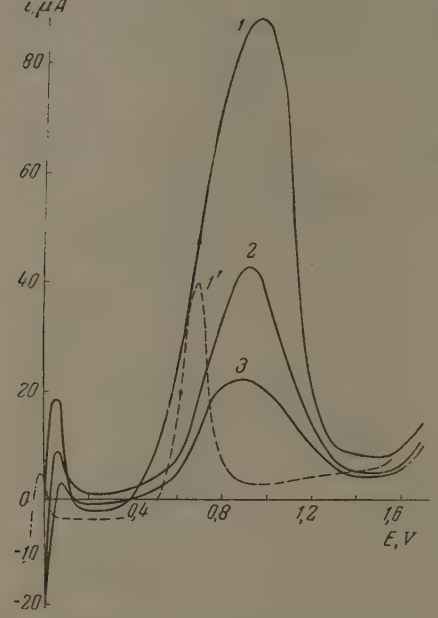


Рис. 7

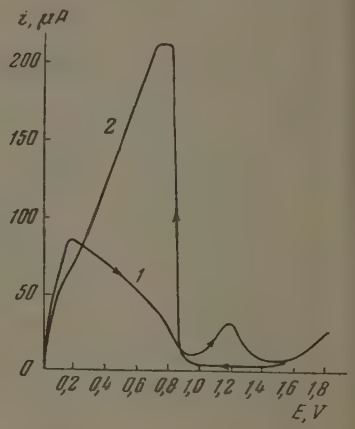


Рис. 8

Рис. 7. Поляризационные кривые, снятые на Pt-электроде в $1N$ H_2SO_4 при насыщении ее гремучим газом при давлениях: 1 *атм* (кривые *1* и *1'*— прямого и обратного хода); 0,5 *атм* (кривая *2*) и 0,25 *атм* (кривая *3*)

Рис. 8. Ионизация водорода на Pt-электроде в $1N$ $HClO_4$: *1* — прямой ход, *2*— обратный ход после достижения потенциала 1,6 V

Кроме того, эти факты свидетельствуют о большей необратимости процесса ионизации водорода в $1N$ $HClO_4$ по сравнению с $1N$ H_2SO_4.

Катодное восстановление кислорода в $1N$ $HClO_4$ также резко отличается от восстановления его в $1N$ H_2SO_4. *I — E* кривая восстановления кислорода в $1N$ $HClO_4$ (рис. 9, кривая *1*) вместо одной волны имеет две с $E_{1/2} = 0.65$ V и $E_{1/2} = 0.29$ V и предельными токами, в первом приближении равными друг другу. Первая волна определяет процесс вос-

становления O_2 в H_2O_2; вторая, по-видимому, связана с восстановлением H_2O_2 в H_2O. Обратная кривая *1*, напротив, характеризуется отсутствием тока и быстрым уменьшением тока с ростом анодного потенциала от 250 μA при 0 V до 30 μA при 0,3 V.

Электрохимическое поведение газовых смесей H_2 и O_2 на Pt-электроде в растворе 1*N* $HClO_4$. Поляризационные кривые, снятые в растворе 1*N* $HClO_4$ при насыщении его газовой смесью, в которой отношения концентраций H_2 к O_2 соответственно менялись от 100% H_2 до 100% O_2 при общем давлении смеси, равном 1 *атм*, даны на рис. 10. Эти кривые, как и следовало ожидать, также отличаются от соответствующих кривых, полученных в 1 *N* H_2SO_4. По мере снижения концентрации водорода в смеси форма поляризационных кривых изменяется и токи поляризации в области потенциалов 0—0,3 V уменьшаются. Однако при электрохимическом окислении гремучего газа ток поляризации остается положительным, а не падает до нуля, как это наблюдалось в случае 1*N* H_2SO_4. Отсюда следует, что потенциал Pt-электрода в растворе 1*N* $HClO_4$, насыщенном гремучим газом, более близок к водородному, чем в растворе 1*N* H_2SO_4. Таким образом в 1*N* $HClO_4$, в отличие от 1*N* H_2SO_4, в области потенциалов 0—0,4 V обнаружено взаимное влияние двух одновременно протекающих процессов — ионизации водорода и восстановления кислорода, — которое по-видимому, связано с изменением состояния поверхности Pt-электрода вследствие более сильной адсорбции ClO_4', чем анионов SO_4''. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

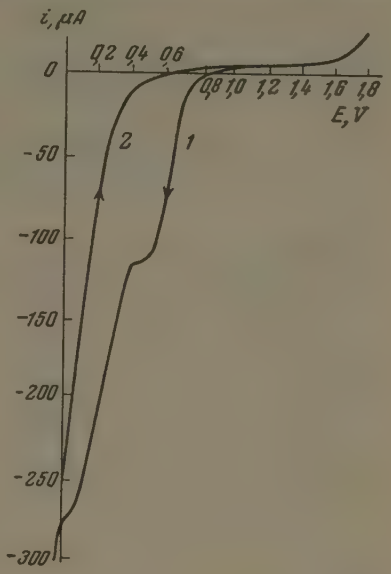


Рис. 9. Катодное восстановление кислорода на Pt-электроде в 1*N* $HClO_4$: *1* — снималась, начиная от 1,6 V; *2* — в обратном направлении

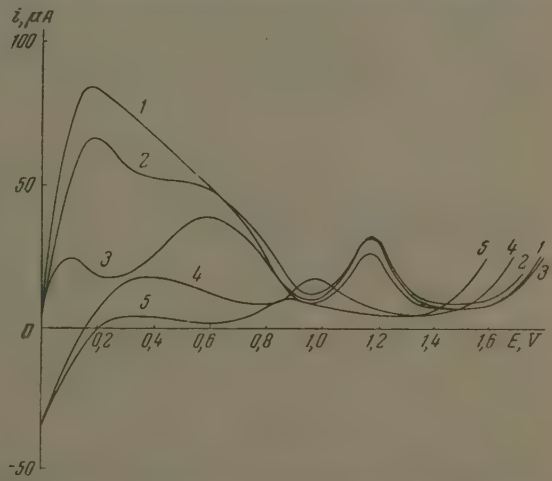


Рис. 10. Поляризационные кривые, полученные на Pt-электроде в 1*N* $HClO_4$ при насыщении ее газовыми смесями H_2 и O_2 различного состава:
1 — 100% H_2;
2 — $H_2 : O_2 = 8 : 2$;
3 — $H_2 : O_2 = 6,6 : 3,3$;
4 — $H_2 : O_2 = 4 : 6$;
5 — $H_2 : O_2 = 2 : 8$

Электрохимическое поведение газовых смесей H_2 и O_2 на Au-электроде в растворе $1N$ H_2SO_4. На рис. 11 даны поляризационные кривые, снятые на Au-электроде, начиная от потенциала 1,6 до— 0,2 V в растворе 1 N H_2SO_4, насыщенном газовыми смесями H_2 и O_2 различного состава. Как видно из рисунка, на всех кривых в области отрицательных токов имеется одна полярографическая волна с $E_{1/2} = 0{,}19$—$0{,}22$ V. Предельный ток волны прямо пропорционален парциальному давлению кислорода в газовой фазе с точностью до 4—5% (рис. 11). По-видимому, полученная волна соответствует восстановлению O_2 в H_2O_2. Следовательно, на Au-электроде, на котором не протекает реакция ионизации водорода, кинетика восстановления O_2 не зависит от концентрации H_2 в растворе. Это позволяет использовать метод анодной полярографии с Au-электродом для аналитического определения концентрации O_2 в присутствии H_2 в $1N$ H_2SO_4.

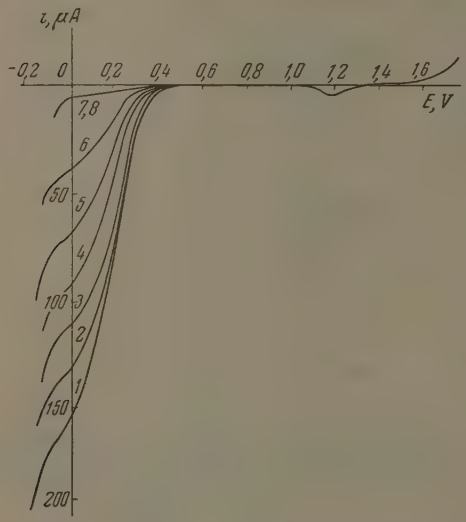


Рис. 11. Поляризационные кривые, снятые на Au-электроде в $1N H_2SO_4$ при насыщении ее газовыми смесями H_2 и O_2 различного состава: *1* — 100% O_2; *2* — $H_2:O_2=2:8$; *3*—$H_2:O_2=4:6$; *4*—$H_2:O_2=5:5$; *5* — $H_2:O_2=6:4$; *6* — $H_2:O_2=8:2$; *7* —100% H_2; *8* — 100% N_2. Кривые *1—6* снимались, начиная от 1,6V

Катодное восстановление O_2 на Au-электроде по сравнению с Pt-электродом протекает с большим перенапряжением (0,4 V), что, вероятно, объясняется различием механизмов процесса на этих электродах.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что электрохимическое окисление и восстановление газовых смесей H_2 и O_2 на Pt-электроде в растворах электролитов зависит от потенциала электрода. Этот вывод согласуется с данными, полученными ранее в работе С. Левиной и Р. Розентретера [6], которые изучали катализ гремучего газа на платинированном угле.

2. Показано, что на Pt-электроде в 1 N H_2SO_4 в данных условиях в области потенциалов 0—0,4 V процессы ионизации H_2 и восстановления O_2, по видимому, протекают независимо друг от друга, причем внешние токи поляризации соответствуют разности токов окисления H_2 и восстановления O_2 в растворе. В интервале потенциалов 0,8—1,2 V, где практически прекращается процесс восстановления O_2 и на поверхности платины начинается адсорбция кислорода, токи анодного окисления, по-видимому, характеризуют как процесс ионизации H_2, так и окисление его адсорбированным на поверхности кислородом.

3. Найдено, что пассивация электрода по отношению к процессу ионизации (окисления) водорода увеличивается в присутствии газообразного кислорода.

4. Показано, что на Au-электроде, в отличие от Pt-электрода, не проходит реакция ионизации водорода, что, очевидно, объясняется очень слабой адсорбцией водорода на золоте. Поэтому кинетика электрохимического восстановления O_2 на золоте не зависит от концентрации H_2 в растворе.

5. Полученные в работе результаты позволяют использовать метод анодной полярографии с вращающимися Pt- и Au-микроэлектродами для аналитического определения H_2 и O_2 в смеси в растворе $1N$ H_2SO_4.

Физико-химический
ин-т им. Л. Я. Карпова

Поступила
6. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. Ц. И. Залкинд и В. И. Веселовский. Сборник работ по радиационной химии, 1955, 66 стр.
. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, ДАН, 2, 113, 1934; Э. А. Айкозян и А. И. Федорова, ДАН, 86, 1137, 1952.
. Г. А. Деборин, Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова.
. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.
. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айкозян, ДАН, 100, 315, 1955.
. С. Левина и Р. Розентретер, Журн. физ. химии, 13, 942, 1939.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION AND REDUCTION OF H_2 AND O_2 GAS MIXTURES IN ELECTROLYTE SOLUTIONS ON Pt AND Au ELECTRODES

K. L. Rosental and *V. I. Veselovsky*

This paper presents the results of studies on the kinetics of the electrochemical oxidation and reduction of H_2 and O_2 gas mixtures by anodic polarography on rotating Pt and Au microelectrodes. The rate of the process was shown to be more dependent on the electrode potential of the Pt than of the Au electrode. For the Pt electrode in $1NH_2SO_4$ the data obtained in the 0—0.4 v. potential range can be interpreted on the assumption that the ionization of H_2 and the reduction of O_2 are mutually independent processes. The external polarization currents will then correspond to the difference between the amounts of H_2 oxidized and O_2 reduced.

In contrast to the case of Pt electrode, no ionization of hydrogen will take place on Au electrode. Therefore the kinetics of the electrochemical reduction of O_2 on Au does not depend on the concentration of hydrogen in the solution.

The results obtained permit the method of anodic polarography with rotating Pt and Au electrodes to be used for the analytic estimation of H_2 and O_2 mixtures in $1N$ H_2SO_4 solution.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КУБОЗОЛЕЙ

Л. И. Беленький, М. Е. Казанская, Б. М. Яворский и В. Д. Каменецкий

Кубозолями называют устойчивые водорастворимые щелочные соли сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей, получаемые сульфированием лейкосоединений (хлорсульфоновой кислотой) в пиридиновом растворе. Окислением кубозолей в кислой среде получают исходные кубовые красители

Для предохранения от кислого гидролитического разложения кубозоли стабилизируются щелочными солями, играющими роль буферных средств. Таким образом технические кубозоли содержат щелочные карбонаты, электролиты-разбавители, и, возможно, некоторые органические стабилизаторы.

Растворимость кубозолей в воде не одинакова (от 0,5 до 5%); лучшая растворимость наблюдается для производных индиго-индигозолей [1]. Галоидные производные имеют меньшую растворимость. Кипячение вызывает гидролитическое расщепление с последующим окислением до исходного пигмента. Водные растворы характеризуются заметным «сродством» к животным волокнам и значительно меньшим «сродством» к целлюлозным волокнам. Многие кубозоли имеют повышенную фотохимическую активность; при этом инсоляция вызывает окисление до пигмента. Фотохимическая активность кубозолей не имеет прямой связи со светопрочностью пигментов [2].

Несмотря на большое практическое и теоретическое значение кубозолей, их физико-химические свойства, в частности оптические, мало известны. Первые спектрофотограммы двух индигозолей, по-видимому, были получены Н. С. Докунихиным и Э. С. Левиным [3].

Спектрофотометрическое исследование сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей представляет часть исследования физико-химических свойств красителей этого класса и имеет целью установить зависимость между этими свойствами и спектрами поглощения в водных растворах.

Нами выполнены определения спектров поглощения ряда кубозолей в водных растворах; полученные спектры сопоставлены со спектрами поглощения соответствующих лейкорастворов и гидрозолей. В таблице дан перечень некоторых из исследованных препаратов. В большинстве случаев они представляют технические продукты; лейкорастворы и гидрозоли были получены также из специально очищенных пигментов.

Растворы кубозолей получены непосредственным растворением навесок (0,5 *г* в 250 *мл* дестиллированной воды при комнатной температуре); pH среды находилось в пределах 10—11. Для спектрофотограмм растворы разбавлялись до концентрации 15—100 *мг/л*. Гидрозоли получены окислением лейкоэфиров нитритом натрия в кислой среде, в присутствии защитного вещества ОП-10.

В качестве примера приводим приготовление золя из кубозоля золотисто-желтого ЖХ. В мерную колбу на 100 *мл* вносят 40 *мл* раствора ОП-10 (4 *г/л*) и 5 *мл* водного раствора кубозоля с концентрацией 2 *г/л* исходного красителя. В отдельном стаканчике готовят раствор 0,1 *г* нитрита в 40 *мл* ОП-10, прибавляют 0,3 *мл* H_2SO_4 уд. веса 1,84, размешивают и полученную смесь постепенно приливают в мерную колбу с раствором кубозоля. Затем доводят дестиллированной водой с ОП-10 до черты, содержимое колбы хорошо перемешивают и полученный гидрозоль оставляют стоять в течение часа, после чего снимают спектрофотограммы.

Лейкорастворы кубовых красителей были получены при восстановлении красителя в щелочном растворе гидросульфита и параллельно при помощи щелочного раствора сульфонтиомочевины.

Zhurnal fizicheskoi khimii 1957-08 31 8

Навеску 0,05 *г* сульфонтиомочевины растворяют в 100 *мл* 0,05 *N* раствора едкого гра. Навеску красителя 0,01 *г* замешивают со спиртом и переносят в мерную колбу 100 *мл* при помощи приготовленного раствора сульфонтиомочевины с едким натром. олбу помещают в стакан с водой, нагретой до 60°С, и выдерживают при этой температуре 10—15 мин. После восстановления лейкораствор охлаждают до комнатной температуры и измеряют величины поглощения в диапазоне 220—400 mμ с кварцевым теснителем (*d* = 9,0 *мм*) и в диапазоне 400—700 mμ без вытеснителя, но с двукратным збавлением лейкораствора.

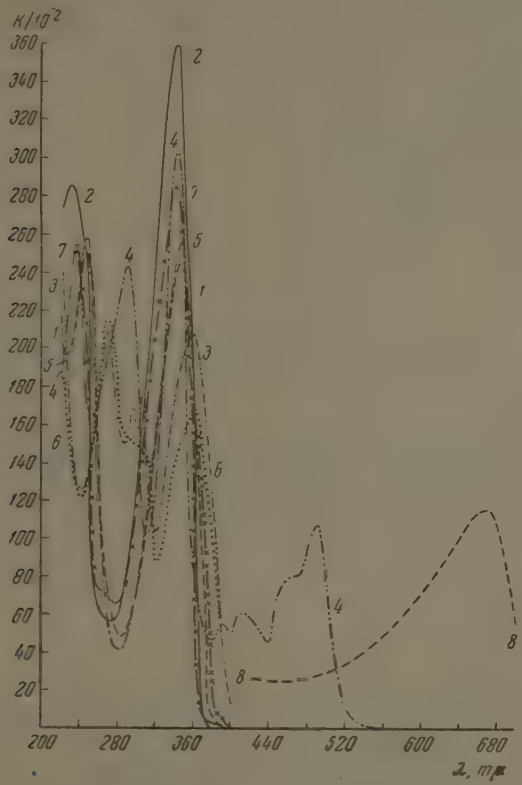


Рис. 1. Спектры удельного поглощения водных растворов кубозолей: *1* — броминдигозоль; *2* — солазоль индиго N экстра; *3* —индигозоль серый; *4* — солазоль голубой SBS; *5* — солазоль индиго 4В; *6* — солазоль серый BLS; *7* — индигозоль О; *8* — гидрозоль из индигозоля О

Контрольным раствором служит дистиллированная вода. Восстановление в щелочном растворе гидросульфита проводят таким же методом, но вместо сульфонтиомочевины берут 0,075 *г* гидросульфита.

В связи с разной оптической плотностью исследованных растворов в ультрафиолетовой области для съемки спектрофотограмм в диапазоне 220—400 mμ применялись растворы с пониженной концентрацией. Концентрации соответствующих растворов указаны в подписях под спектрофотограммами.

Измерения выполнялись при помощи кварцевого спектрофотометра Бекмана, в диапазоне 220—1000 mμ; нулевой жидкостью служила дистиллированная вода. Предварительными опытами установлено отсутствие заметного поглощения света контрольными растворами, содержащими вспомогательные электролиты (без красителей) и органические защитные вещества в соответствующих концентрациях. Для возможности сопоставления относительного поглощения молекулярных и коллоидных растворов вычислены величины удельного поглощения.

Полученные спектрофотограммы представлены на рис. 1—4. Выполнены четыре группы опытов. В первой из них были сделаны измерения спек-

тров поглощения водных растворов кубозолей для их качественной характеристики; во второй — проверялось выполнение закона Бера для водных растворов кубозолей; в третьей группе были сопоставлены спектры

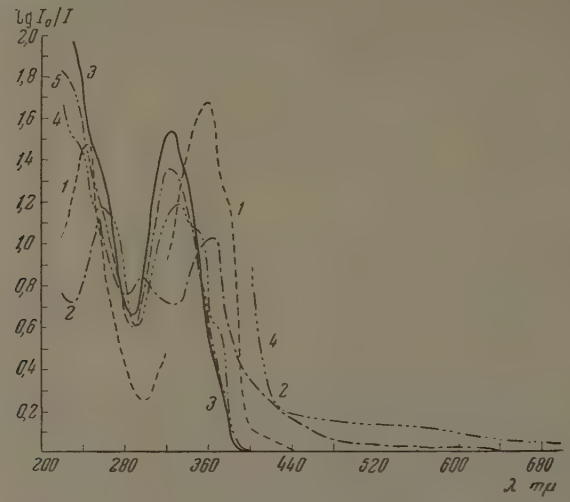


Рис. 2. Спектры поглощения кубозолей: *1* — солазоль коричневый BLS (50 и 100 *мг/л*); *2* — коричневый BRS (50 *мг/л*); *3* — ярко-розовый RS (50 *мг/л*); *4* — индигозоль алый HB (50 *мг/л* и 5 *г/л*); *5* — индигозоль ярко-розовый (50 *мг/л*)

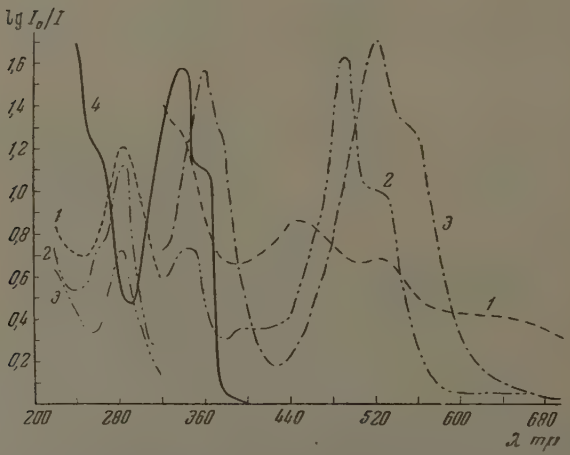


Рис. 3. Спектры поглощения кубозолей: *1* — солазоль темно-зеленый JS экстра (50 и 125 *мг/л*); *2* — ярко-зеленый BS (50 и 100 *мг/л*); *3* — ярко-фиолетовый 4RS (20 и 100 *мг/л*); *4* — красно-фиолетовый NS (50 *мг/л*)

поглощения растворов кубозолей и лейкорастворов; и, наконец, в четвертой исследовалось образование гидрозолей из растворов кубозолей для целей количественного анализа.

Для некоторых кубозолей с известной структурой выполнен расчет положения характеристических полос поглощения по методике, предло-

Zhurnal fizicheskoi khimii 1957-08 31 8

женной Б. М. Яворским и В. Д. Каменецким [4], с применением «челночной модели».

Спектрофотограммы, относящиеся к первой группе опытов (рис. 1—4), показывают, что все исследованные кубозоли имеют интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой части спектра. Число, расположение и относительная интенсивность этих полос представляют характерную функцию молекулярной структуры кубозолей. Как и в ряде других спектров поглощения, удельное поглощение в видимой части существенно снижается по сравнению с коротковолновой частью. По спектрам поглощения можно установить идентичность образцов кубозолей разного происхождения. Так, например, идентичны кубозоль золотисто-желтый ЖХ и солазоль ярко-желтый JS, кубозоль ярко-зеленый и солазоль ярко-

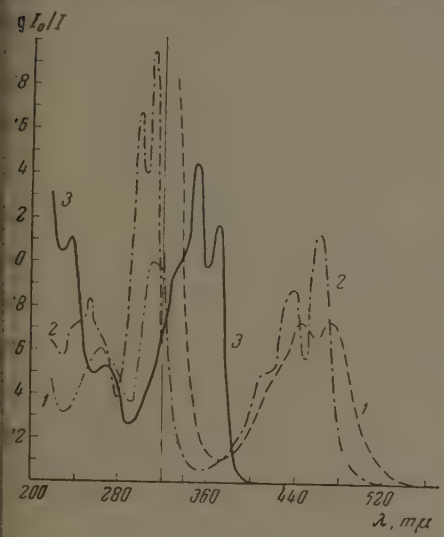


Рис. 4

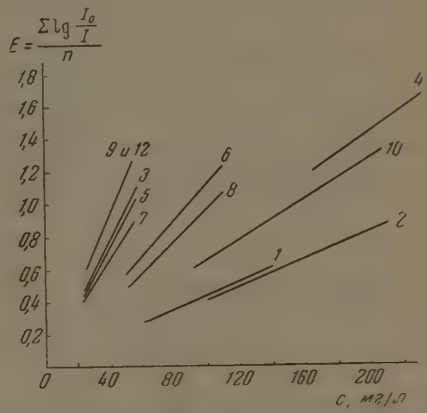


Рис. 5

Рис. 4. Спектры поглощения кубозолей: *1*—солазоль ярко-желтый RS (25 и 100 *мг/л*); *2* — ярко-желтый JS (25 и 40 *мг/л*); *3* — оранжевый RH (50 *мг/л*)

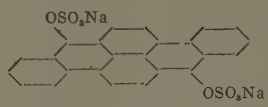
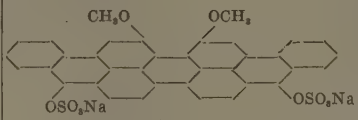
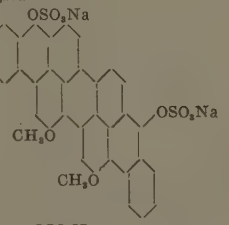
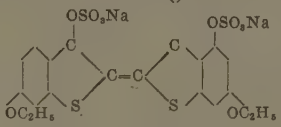
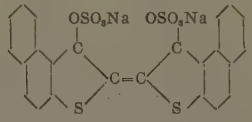
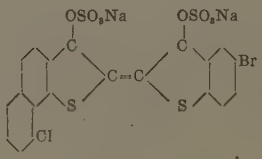
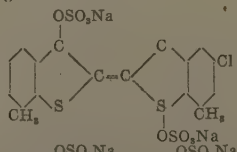
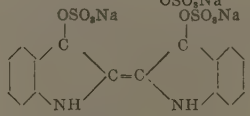
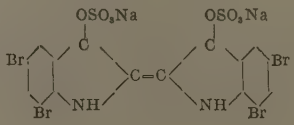
Рис. 5. Зависимость между концентрацией и оптической плотностью растворов кубозолей (закон Бера). *1* — кубозоль ярко-зеленый С, водный раствор при λ = 350 mμ; *2* — то же, золь при λ = 630 mμ; *3* — солазоль ярко-зеленый BS, водный раствор при λ = 285 mμ; *4* — то же, золь λ = 630 mμ; *5* — кубозоль золотисто-желтый ЖХ, водный раствор при λ = 440 mμ; *6* — то же золь λ = 420 mμ; *7* — солазоль золотисто-желтый IS, водный раствор при λ = 440 mμ; *8* — то же, золь λ = 420 mμ; *9* — броминдигозоль, водный раствор при λ = 245 mμ; *10* — то же, золь λ = 580 mμ; *11* — солазоль индиго 4 В, водный раствор, при λ = 245 mμ; *12* — то же, золь λ = 580 mμ

зеленый BS и т. д. (см. таблицу на стр. 1568). Однако наряду с аналогиями, наблюдаются и определенные различия полос поглощения, главным образом в ультрафиолетовой части. Некоторое смещение и расширение полос (например у кубозоля ярко-зеленого С) может быть отнесено за счет изменения агрегации растворенных частиц: контрольные опыты показали, что технические примеси кубозолей в имеющихся концентрациях не отражаются на спектрофотограммах. Не имеет значения для спектров поглощения также величина pH растворов, что проверено опытами потенциометрического титрования с последующей съемкой спектрофотограмм.

В таблице приведены спектрофотометрические характеристики водных растворов нескольких образцов кубозолей из числа исследованных в данной работе. Для образцов 1, 3, 5 и 7 приведены также сопоставления экспериментальных и расчетных полос поглощения.

Хотя не во всех случаях нам была известна молекулярная структура кубозолей, спектры поглощения дают основание судить о наличии опре-

Спектрофотометрические характеристики водных растворов кубозолей (220—700 mμ)

Кубозоли	Структурные формулы	Молек. вес	Полосы поглощения I	II	III	IV	V
Кубозоль золотисто-желтый ЖХ Солазоль ярко-желтый JS		538	Экспериментальные: 255	300	310	440	460
			Расчетные: —	305	312	437	456
Кубозоль ярко-зеленый С Солазоль ярко-зеленый BS		722	Экспериментальные: 280	350	490		
			Расчетные: 300	—	500		
Кубозоль ярко-зеленый Ж (диметоксидегидродибензантрон)		722	285	340	500		
Кубозоль ярко-оранжевый К		590	Экспериментальные: 235	270	350	370	
			Расчетные: —	—	350	375	
Индигозоль красно-коричневый Ж (тиоиндиго красно-коричн. Ж)		502	240	350			
Индигозоль серый		612	270	295	305	360	
Индигозоль алый НВ		544,5	330				
Антразоль О		468	340				
Солазоль индиго 4В Броминдигозоль		784	245	345			

деленных общих структурных элементов у ряда образцов. Например, на спектрофотограммах, представленных на рис. 3, следует отметить сходство полос поглощения в коротковолновой части у солазолей темно-зеленого JS, ярко-зеленого BS, ярко-фиолетового 4RS. В длинноволновой части можно отметить сходство полос поглощения у ярко-зеленого BS и ярко-фиолетового 4RS. Аналогичные замечания могут быть сделаны для группы желто-оранжевых кубозолей (рис. 4). Значительно меньше сходство спектров поглощения группы красных и коричневых кубозолей (рис. 2). Имеющийся экспериментальный материал еще недостаточен для суждения о связи между спектрами поглощения и определенными структурными группами в молекулах исследованных красителей. Однако наличие хорошего совпадения экспериментальных и расчетных полос погло-

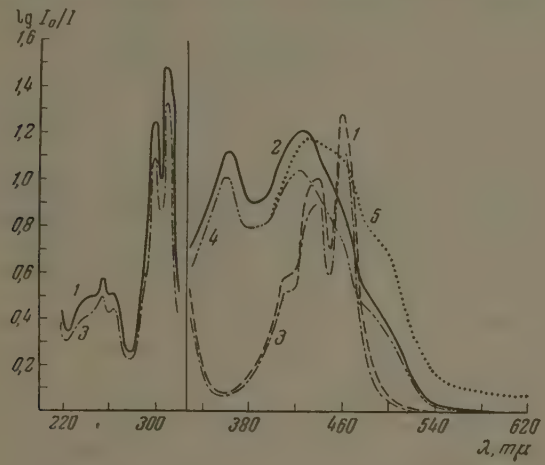


Рис. 6. Спектры поглощения кубозолей и полученных из них гидрозолей. *1* — кубозоль золотисто-желтый ЖХ 15 и 50 *мг/л*; *2* — гидрозоль этого же препарата с нитритом и H_2SO_4 (100 *мг/л*); *3* — солазоль ярко-желтый JS (15 и 50 *мг/л*); *4* — то же, гидрозоль (100 *мг/л*); *5* — то же гидрозоль с хлорамином (100 *мг/л*)

щения, показанное в таблице, дает основание полагать, что эта связь будет установлена с достаточной определенностью.

На рис. 5 представлены результаты проверки пропорциональной зависимости между величинами поглощения ($\varepsilon = \lg I / I$) и соответствующими концентрациями растворов кубозолей ярко-зеленого С, золотисто-желтого ЖХ и др. Как для данных красителей, так и для ряда других установлено соблюдение закона Бера в рассмотренной области концентраций. Таким образом, водные растворы кубозолей могут быть непосредственно использованы для количественного спектрофотометрического и колориметрического анализа.

Известно, что путем окисления растворов кубозолей могут быть получены чистые пигменты соответствующих исходных кубовых красителей. Нами были получены коллоидные растворы этих пигментов путем окисления растворов кубозолей в присутствии защитных веществ; результаты проверки закона Бера для этих золей даны также на рис. 5. Они подтверждают возможность осуществления колориметрического и спектрофотометрического анализа. В частности, эти золи могут быть использованы для определения концентрации технических кубовых красителей.

В ряде предыдущих работ [5] нами описана методика получения золей из растворов кубовых красителей, в том числе и кубозолей. В. Е. Ростов-

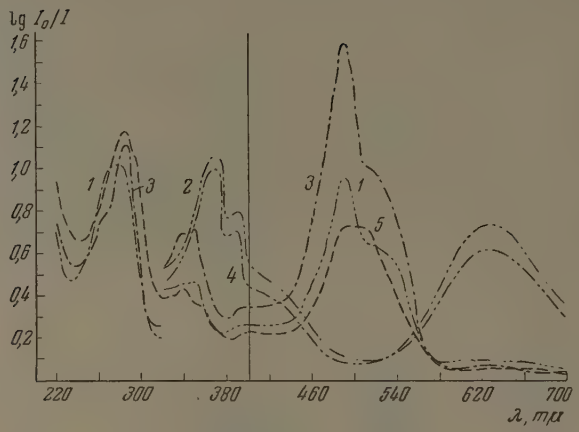


Рис. 7. Спектры поглощения кубозолей и полученных из них гидрозолей. *1* — кубозоль ярко-зеленый С (50 и 100 *мг/л*); *2* — то же, гидрозоль (112 *мг/л*); *3* — солазоль ярко-зеленый BS (50 и 100 *мг/л*); *4* — то же, гидрозоль (10 *мг/л*); *5* — кубозоль ярко-зеленый Ж

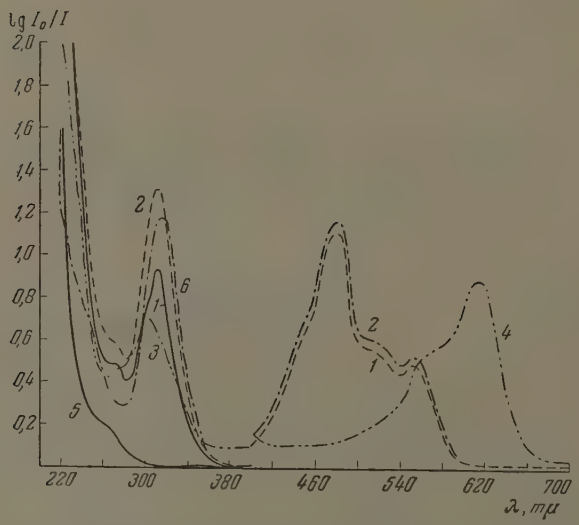


Рис. 8. Спектры поглощения лейкорастворов. Кубовый золотисто-желтый ЖХ: *1* — с сульфонтиомочевиной; *2* — с гидросульфитом; кубовый ярко-зеленый с сульфонтиомочевиной; *3* — 10 *мг/л* красителя; *4* — 20 *мг/л* красителя; *5* —контрольный раствор сульфонтиомочевины с едким натром; *6* — контрольный раствор гидросульфита с едким натром

вым [6] предложена модификация нашего метода, сводящаяся к замене трита натрия хлорамином. Проверочные опыты, результаты которых ведставлены на рис. 6, показывают, что такая замена нецелесообразна. Хлорамин оказывает не только окислительное, но и хлорирующее действие, что в ряде случаев приводит к дополнительным гидролитическим лениям с образованием грубодисперсных, неустойчивых частиц и к снижению воспроизводимости. Золи, представленные на рис. 6 и 7, получены як при помощи нитрита, так и хлорамина, и позволяют осуществить посредственное сравнение по характеру спектрофотограмм. Очевидно, то золь кубового золотисто-желтого ЖХ, полученный при помощи хлорамина, характеризуется интенсивным светорассеянием, вызывающим значительное расширение полосы поглощения. В случае индиго хлорамин приводит к образованию менее интенсивных золей. Спектрофотограммы рис. 6 и 7 показывают, что золи кубового золотисто-желтого ЖХ и кубового ярко зеленого С, полученные при помощи нитрита, так же отчетливо характеризуют молекулярную структуру соответствующих образцов, как растворы кубозолей.

На рис. 8 представлены спектры поглощения лейкорастворов кубового золотисто-желтого ЖХ и кубового ярко-зеленого С, полученные при помощи сульфонтиомочевины. Этот восстановитель применен в связи с тем, что контрольные спектрофотограммы (без красителя) не обнаружили полосы поглощения в ультрафиолетовой области, найденной для гидросульфита. Опыт показал, что лейкорастворы, полученные при помощи обоих восстановителей, имеют аналогичные спектры поглощения. Полоса поглощения гидросульфита претерпевает при этом гипсохромный сдвиг. В присутствии лейкосоединения спектр поглощения сульфонтиомочевины становится сходным со спектром щелочного раствора гидросульфита, по-видимому, в результате образования иона HSO_2^{1-}.

Спектры поглощения лейкосоединений существенно отличаются от спектров поглощения растворов соответствующих кубозолей, что связано, по-видимому, с нарушением у кубозолей системы конъюгированных двойных связей и существенным ослаблением субстантивности. Значительное поглощение в ультрафиолетовой части связано также с фотохимической активностью кубозолей и лейкорастворов.

ВЫВОДЫ

1. Получены спектры поглощения водных растворов ряда кубозолей. Показано, что по спектрам поглощения можно осуществить идентификацию исследуемых препаратов.

2. Растворы кубозолей количественно переведены в гидрозоли. Установлено подчинение растворов и золей закону Бера в исследуемой области концентраций и, следовательно, возможность количественного колориметрического и спектрофотометрического анализа кубозолей.

3. Рассмотрено и обсуждено различие спектров поглощения кубозолей и соответствующих им лейкорастворов.

4. Выполнен теоретический расчет основных полос спектров поглощения нескольких препаратов кубозолей на основе «челночной» модели, и найдено хорошее совпадение теоретических и расчетных данных

Институт хлопчато-бумажной промышленности
Москва

Поступила
6. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Weiss. Die Küpenfarbstoffe. Wien, 1953.
2. The application of vat dyes. AATCC. № 2, 1953.
3. Н. С. Докунихин, Э. С. Левин, ДАН, 35, 120, 1942.
4. Б. М. Яворский и В. Д. Каменецкий, Журн. физ. химии, 1957.
5. Л. И. Беленький, Труды ЦНИХБИ, 97, 1954; Заводск. лабор., 1, № 2, 1932.
6. В. Е. Ростовцев, Текстильн. промышл., № 7, 1955.

A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF LEUCOESTERS

L. I. Belenlkiĭ, M. E. Kazanskaya, B. M. Javorskliĭ and *B. D. Kamenetskliĭ*

Absorption spectra were obtained for the aqueous solutions of a number leucoesters. It was shown that the preparations may be identified by their spectra. The leucoesters were quantitatively converted to hydrosols. In the range of concentrations studied the solutions and sols were found to obey Beer's law and thus were capable of quantitative colorimetric and spectrophotometric analysis. The difference in the absorption spectra of the leucoesters and their corresponding leucosolutions was examined. A theoretical calculation was made of the fundamental absorption bands of a number of leucoesters specimens based on the «boat» model, good agreement being obtained between theoretical and calculated data.

ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ — ВИСМУТ В ОБЛАСТИ β-ФАЗЫ

Р. Б. Гершман

Система свинец—висмут (рис. 1) отличается от других простейших систем эвтектического типа наличием в области, богатой свинцом, двух различных твердых фаз α и β, границы существования которых до последнего времени не были точно определены [1, 2].

По результатам тепловых измерений, проведенных со сплавами этой системы [3], были определены энергии смешения в жидкой фазе и в твердой α-фазе.

В настоящей работе определяются тепловые характеристики системы в твердой β-фазе. Это определение было предпринято в связи с исследованием тройной системы свинец—олово—висмут.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерения теплоемкостей и теплот плавления в области расслоения был использован высокотемпературный адиабатический калориметр [4,5]. В известные варианты этого калориметра было внесено конструктивное изменение, состоящее в использовании, кроме основного массивного медного блока, дополнительного тонкостенного, изготовленного из меди, по форме подобного основному. Необходимость введения дополнительного блока была вызвана тем, что внешний источник нагрева (печь, имеющая цилиндрическую форму) не строго повторяет форму блока, так как отсутствуют торцевые источники тепла. При недостаточной тепловой изоляции это может привести к большим теплопотерям от торцов блока. С другой стороны, обогрев, расположенный по боковой поверхности блока, мог быть причиной избыточного теплопритока от боковой поверхности блока к образцу. Обе эти аномалии в тепловом режиме калориметра могли привести к тому, что измеряемая дифференциальной термопарой разность температур образца и блока не соответствовала истинной разности температур.

Относительная погрешность измерений при определении теплот плавления составляла 3%, а при определении величины скачков теплоемкости — от 3 до 6%.

Для приготовления образцов применяли свинец и висмут химически чистые.

Были измерены температурные зависимости теплоемкости в области расслоения и теплоты плавления для семи образцов сплавов. Конфигурационные теплоты плавления сплавов приведены в таблице.

№ сплава	Состав сплава, ат. %		Полная конфигурационная теплота плавления, *эрг/част*·10^{-13}
	Pb	Bi	
1	90	10	0,74
2	87	13	0,72
3	80	20	0,67
4	75	25	0,60
5	70	30	0,53
6	67	33	0,45
7	63	37	0,40

Полученные кривые зависимости теплоемкости от температуры в области расслоения приводятся на рис. 2.

Первые два сплава относятся к области существования α-раствора

висмута в свинце. На кривых $C = C(t)$ отчетливо видно по два пика, соответствующих переходу через линии ликвидуса и солидуса. Сплавы № 3 и 4 относятся к области существования смеси кристаллов α- и β-фаз. На кривых $C = C(t)$ имеется по два скачка: один — бесконечный, соответствующий переходу через перитектическую горизонталь (при 183° С), второй — конечный, соответствующий переходу через линию ликвидуса.

Сплавы № 5 и 6 относятся к области существования β-фазы. На кривых $C = C(t)$ имеется по два скачка. один — бесконечный, при температуре 183° С, соответствующий перитектической горизонтали, второй — конечный, соответствующий линии ликвидуса.

На кривой зависимости $C=C(t)$ для сплава № 7 имеется

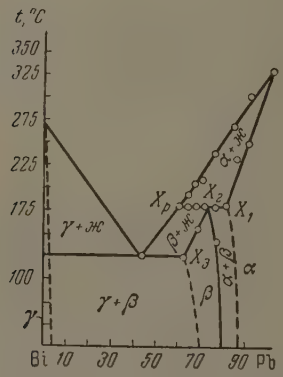


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pb — Bi

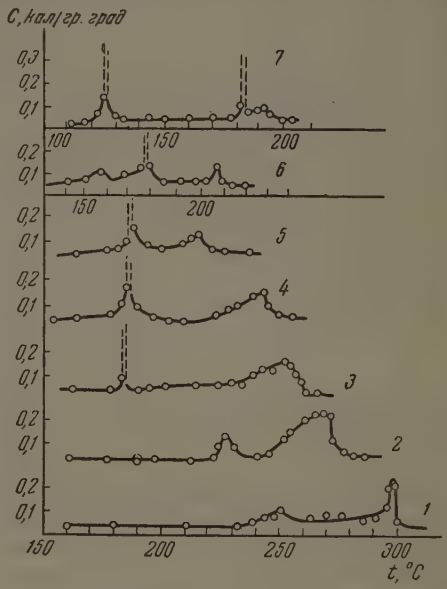


Рис. 2. Зависимость $C=C(T)$ для сплавов Pb—Bi, нумерация соответствует составам сплавов, приведенных в таблице

3 скачка: два бесконечных, соответствующих переходу через эвтектическую (при т-ре 125° С) и перитектическую горизонтали, и один — конечный, соответствующий переходу через линию ликвидуса.

Для уточнения максимальной растворимости висмута в свинце, имеющей место при перитектической температуре, были подсчитаны теплоты перехода сплавов через перитектическую горизонталь. Как и следовало ожидать, зависимость теплот перехода через перитектическую горизонталь от концентрации изображается треугольником (рис. 3). Пересечение сторон треугольника с осью концентрации и определяет искомые предельные концентрации. Оказалось, что максимальная растворимость висмута в свинце 19%. Для дальнейших расчетов существенным является знание положения точки X_3 (рис. 1). Согласно нашим измерениям эта точка находится при $X_3 = 36\%$ Bi.

ТЕПЛОВЫЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ В ОБЛАСТИ β-ФАЗЫ

Для полной характеристики тепловых свойств β-фазы необходимо определить следующие тепловые константы: энергию смешения свинца и висмута в β-фазе — $U_{\mathrm{Pb}-\mathrm{Bi}}^{\beta}$ и теплоты плавления нереализующихся β-фаз свинца и висмута $\tilde{Q}_{\mathrm{Pb}}^{\beta}$ и $\tilde{Q}_{\mathrm{Bi}}^{\beta}$.

Эти константы могут быть получены из трех уравнений, определяющих теплоты перехода трех сплавов через эвтектическую и перитектическую

Zhurnal Fizicheskoi Khimii 1957-08 31 8

ризонтали с учетом экспериментальных данных о теплотах перехода ся этих сплавов.

Определяя теплоту плавления сплава в «конфигурационном» приближении, как разность конфигурационных энергий фаз до и после фазового перехода и зная контуры диаграммы, можно с учем правила рычага, для теплоты перехода через ритектическую горизонталь из области $\alpha + \beta$ в ласть α + ж (рис. 1) записать следующее соотноение:

$$Q_{\alpha+\beta\to\alpha+ж} = \frac{a-x_p}{x_1-x_p}E_\alpha + \frac{x_1-a}{x_1-x_p}E_ж - \frac{a-x_2}{x_1-x_2}E_\alpha - \frac{x_1-a}{x_1-x_2}E_\beta, \quad (1)$$

де a — концентрация висмута в сплаве, а x_1, x_2, x_p — редельные концентрации висмута в α- и β-фазах и ритектической точке. Входящие в формулу (1) ве-чины конфигурационных энергий фаз E_α, E_β и ж определяются из соотношений:

$$E_\alpha = x_1 U^\alpha_{Bi-Bi} + (1-x_1)U^\alpha_{Pb-Pb} + x_1(1-x_1)U^\alpha_{Pb-Bi}$$
$$E_\beta = (1-x_2)U^\beta_{Pb-Pb} + x_2 U^\beta_{Bi-Bi} + x_2(1-x_2)U^\beta_{Pb-Bi} \quad (2)$$
$$E_ж = x_p U^ж_{Pb-Pb} + (1-x_p)U^ж_{Bi-Bi} + x_p(1-x_p)U^ж_{Pb-Bi}.$$

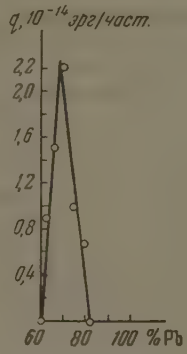


Рис. 3. Зависимость теплот перехода через перитектическую горизонталь в системе Pb—Bi от концентрации

После подстановки (2) в (1) и простых преобразований получим для теплоты перехода сплавов, находящихся в области $\alpha + \beta$ через перитектическую горизонталь, выражение

$$Q_{\alpha+\beta\to\alpha+ж} = (a-x_1)\left\{\frac{x_p-x_2}{(x_p-x_1)(x_1-x_2)}[x_1 Q_{Pb} + (1-x_1)\tilde{Q}^\alpha_{Bi} - x_1(1-x_1)U^\alpha_{Pb-Bi}] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{x_2-x_1}[(1-x_2)\tilde{Q}^\beta_{Bi} + x_2\tilde{Q}^\beta_{Pb} - x_2(1-x_2)U^\beta_{Pb-Bi}] + \frac{x_p(1-x_p)}{x_p-x_1}U^ж_{Pb-Bi}\right\}. \quad (3)$$

Аналогично, для теплот перехода сплавов, находящихся в области β ерез перитектическую горизонталь и в области $\beta + \gamma$ через эвтектическую горизонталь, можно записать следующие выражения:

$$Q_{\beta\to\alpha+ж} = \frac{a-x_p}{x_p-x_1}[x_1 Q_{Pb} + (1-x_1)\tilde{Q}^\alpha_{Bi} - x_1(1-x_1)U^\alpha_{Pb-Bi}] +$$
$$+ \frac{a-x_1}{x_p-x_1}x_p(1-x_p)U^ж_{Pb-Bi} + a\tilde{Q}^\beta_{Pb} + (1-a)\tilde{Q}^\beta_{Bi} - a(1-a)U^\beta_{Pb-Bi} \quad (4)$$

$$Q_{\beta+\gamma\to\gamma+ж} = \frac{a}{x_3}\left[\frac{x_3-\mu}{\mu}Q_{Bi} + (1-x_3)\tilde{Q}^\beta_{Bi} + x_3\tilde{Q}^\beta_{Pb} - x_3(1-x_3)U^\beta_{Pb-Bi}\right] +$$
$$+ a(1-\mu)U^ж_{Pb-Bi}. \quad (5)$$

Здесь μ — концентрация Bi в эвтектической точке.

Таким образом для определения неизвестных констант получены уравнения (3), (4) и (5).

Подставляя в эти уравнения известные из экспериментальных данных значения теплот перехода, получим для неизвестных констант следующие значения:

$$\tilde{Q}^\beta_{Pb} = -0{,}2\cdot10^{-13}\ эрг/част;$$
$$\tilde{Q}^\beta_{Bi} = -15{,}5\cdot10^{-13}\ эрг/част;$$
$$U^\beta_{Pb-Bi} = -26{,}5\cdot10^{-13}\ эрг/част.$$

Полученные величины констант показывают, что теплоты плавления нереализующихся фаз свинца и висмута $\widetilde{Q}^{\beta}_{Pb}$ и $\widetilde{Q}^{\beta}_{Bi}$ получились отрицательными. Это согласуется с тем, что ни свинец, ни висмут не кристаллизуются в решетке β-фазы.

Необходимым условием образования новой кристаллической фазы в системе с решеткой, отличной от решеток исходных компонент, является меньшее значение свободной энергии для новой фазы при промежуточных концентрациях.

Можно показать, что в конфигурационном приближении это условие сводится к следующему соотношению

$$a(1-a)[U_0^1 - U_0^{\beta}] > (1-a)\widetilde{Q}^{\beta}_{B} + a\widetilde{Q}^{\beta}_{A}, \qquad (6)$$

где a — концентрация раствора, обладающего решеткой новой фазы, U_0^1 — энергия смешения в жидкой фазе, U_0^{β} — энергия смешения в новой фазе, Q^{β}_{B} и Q^{β}_{A} — теплоты плавления нереализующихся фаз компонент. Благоприятным условием для выполнения соотношения (6) является большое отрицательное значение U_0^{β} — энергии смешения в новой фазе.

В настоящей работе величина $U_0^{\beta} = U^{\beta}_{Pb-Bi}$ получилась отрицательной и большой, так что соотношение (6) выполняется.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Б. Я. Пинесу за интерес к работе и ценную дискуссию.

ВЫВОДЫ

1. Измерены теплота плавления и дополнительная теплоемкость в области расслоения для сплавов системы свинец—висмут в области смеси твердых фаз $\alpha + \beta$ и чистой β-фазы.

2. По данным тепловых измерений уточнена диаграмма состояния свинец—висмут в области, богатой свинцом, и определены фиктивные теплоты плавления нереализующихся β-фаз свинца и висмута, а также энергия смешения свинца и висмута в β-фазе.

3. Получившиеся значения констант согласуются с ожидаемыми на основании термодинамических соображений.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 7. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hansen, Der Aufbau der Zweistoffigen Legierungen, Berlin, Springer, 1936.
2. Teh-Hsuan, W. Hoffmann u. H. Hanemann, Zs. f. Metallkunde, 44, 127, 1953.
3. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 26, 165, 1952.
4. C. Sykes, Proc. Roy. Soc., A149, 422, 1935.
5. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 25, 1228, 1951.

THERMAL PROPERTIES OF THE SYSTEM LEAD-BISMUTH IN THE β-PHASE REGION

R. B. Gershman (Novosibirsk)

Summary

The heat of melting and the additional heat capacity in the region of separation have been measured for alloys of the system lead-bismuth both for mixtures $\alpha + \beta$ of the solid phases as well as for the pure β-phase.

Based on the results of heat measurements: a) the diagram of state of lead-bismuth has been corrected in the lead rich section, b) the apparent heats of melting of lead and bismuth in the β-phase and their energy of mixing in that phase have been determined.

The values obtained for the constants are in agreement with those predicted from thermodynamic considerations.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев

Адсорбция паров воды на кремнеземах обладает особенностями, связанными с химическим строением поверхности этих тел и свойствами воды. Поверхность силикагеля, как было показано впервые в работе [1], и затем подтверждено химическими [2—5], спектроскопическими [6] и изотопнообменными [7, 8] методами, покрыта гидроксильными группами, сохранившимися после полимеризации ортокремневой кислоты, которая образуется при гидролизе ее хлорангидрида или при разложении кислотами ее растворимых солей. У силикагелей, не подвергнутых жесткой дегидратации, практически каждый ион кремния, выходящий на поверхность первичных частиц скелета [9, 10], удерживает один или два гидроксила, обладающих слабокислыми свойствами. Эти гидроксилы играют большую роль при адсорбции веществ, способных к донорно-акцепторному взаимодействию. Молекула воды имеет два электронно донорных и два электронно-акцепторных центра [11], большой дипольный момент и малый объем. Теплота возгонки и испарения воды в значительной мере определяется разрывом водородных связей между ее молекулами. Аддитивные дисперсионные взаимодействия имеют здесь второстепенное значение Эти свойства силикагеля и воды позволяют сделать следующие предположения об адсорбционных свойствах системы силикагель—вода:

1) Энергия адсорбционной связи и абсолютная величина первичной адсорбции (единицей поверхности) паров воды в области мономолекулярного заполнения должна быть близкой для силикагелей с одинаковой степенью гидратации поверхности и уменьшаться по мере ее дегидратации.

2) Сужение пор силикагелей должно сказываться на адсорбции паров воды в области мономолекулярного заполнения в значительно меньшей степени, чем в случае веществ, обладающих большим молярным объемом, большой поляризуемостью и адсорбирующихся, в основном, за счет дисперсионных взаимодействий.

В ряде работ было действительно показано, что адсорбция паров воды [12, 13], метанола [14], бензола [14] метиламина [15] и аммиака [16] сильно падает с ростом температуры прокаливания силикагеля. Все эти вещества способны к взаимодействию кислотно-основного типа, которое играет значительную роль при адсорбции на гидратированной поверхности силикагеля [10, 17]. Простейшим способом дегидратации силикагеля является его прогрев. Измерения теплот смачивания силикагелей [1] и дифференциальный термический анализ [18] свидетельствуют о том, что адсорбированная силикагелем вода удаляется при нагревании до 150—175°. Выделение воды из силикагеля при дальнейшем повышении температуры прогрева происходит главным образом уже за счет разрушения гидроксильных групп поверхности [1, 10].

Адсорбция водяных паров на частично дегидратированной поверхности силикагеля приводит к обратной гидратации его поверхности, т. е. к восстановлению на поверхности акцепторных центров и к возрождению ее адсорбционной способности [10, 12]. Это проявляется в необратимой хемосорбции воды на дегидратированных образцах, причем хемосорбированная вода прочно удерживается силикагелем и не удаляется при откачке при комнатной температуре. Последующие адсорбционно-десорбцион-

ные циклы дают воспроизводимую изотерму, начальная область которой обратима и совпадает с первой десорбцией. Первичная адсорбция на частично дегидратированной поверхности силикагелей слагается из физической и химической адсорбции; вторичная же адсорбционно-десорбционная ветвь в мономолекулярной области обратима и обусловлена только физической адсорбцией [10, 12, 13, 19—22].

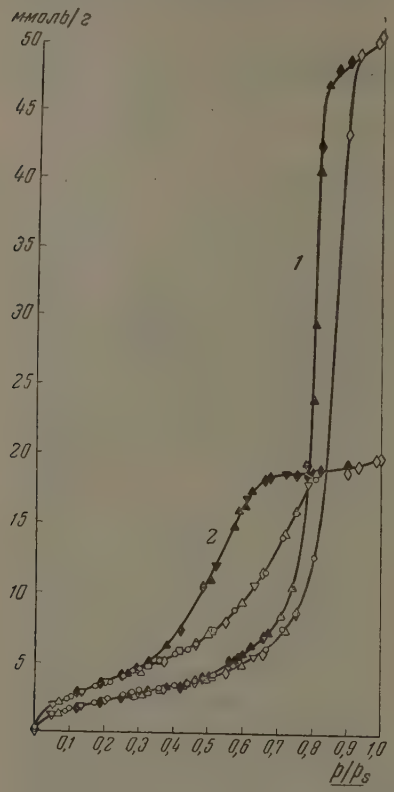


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды на силикагелях КСК-2-200° (*1*) и КСМ-2-200° (2). Различные обозначения относятся к разным сериям опытов. Здесь и далее черные точки — десорбция

Приведенные в литературе обратимые изотермы адсорбции паров воды на гидратированной поверхности силикагелей обычно не относились к единице поверхности, что затрудняет их сопоставление. Кроме этого, прогрев, откачка и гидратация образцов проводились в различных условиях, так что разные авторы имели дело, вероятно, с поверхностями, степень гидратации которых была различной. Ни в одной из этих работ не было произведено определений количества гидроксилов на единице поверхности силикагеля. Пористость силикагелей также не учитывалась.

В задачу данной работы входило поэтому получение обратимых абсолютных изотерм адсорбции паров воды на гидратированных образцах силикагелей с известной величиной поверхности, сопоставление; абсолютных величин адсорбции паров воды в монослое с максимальным содержанием на поверхности силикагеля гидроксильных групп, а также выяснение влияния на адсорбцию водяного пара сужения пор силикагелей.

Результаты измерений

Для исследования были выбраны образцы силикагелей эталонного ряда (№ 3, 4, 5, 6, 7, 8) [23] и два промышленных образца: КСК-2* и КСМ-2. Последние два образца промывались перед опытами так же, как и образцы эталонного ряда [23], но сушка их после промывки производилась при температуре до 200° С. Адсорбция паров воды на всех образцах изучалась на установке с кварцевыми пружинными весами [20] при температурах 20—23° С. Полные опытные обратимые изотермы адсорбции паров воды на силикагелях эталонного ряда опубликованы в работе [23], здесь мы приводим опытные изотермы адсорбции только для силикагелей КСК-2, КСМ-2* (рис. 1 и 2) и начальные участки изотерм адсорбции на силикагелях эталонного ряда (рис 3). Структурные характеристики силикагелей приведены в табл 1.

* Этот образец исследовался также в работе [24].

** Данные для силикагелей КСК-2 и КСМ-2 получены в дипломной работе Л. Д. Беляковой, защищенной на химическом факультете Московского университета в мае 1954 г.

Таблица 1

Структурные характеристики примененных силикагелей*

Образец	Общий объем пор, v_s см³/г	Удельная поверхность, м²/г: скелета s а) по адсорбции: азота	метанола	воды	пленки s' по капиллярной конденсации воды	Диаметр пор по десорбции воды, Å	Количество воды в μ-моль/м² б): структурной α_1	хемосорбированной α_2	сумма $\alpha_1 + \alpha_2$	Количество гидроксилов на поверхности в μ-моль/м² $\alpha_{гр}$ OH
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1) Крупнопористые										
КСК-2-200°	0,93	330	340	340	300	104	5,4	0,3	5,7	11,4
КСК-2-400°	0,93	330	340	340	300	104	3,5	2,4	5,9	11,8
№ 3 эталонного ряда	0,90	430	430	430	390	80	3,2	2,7	5,9	11,8
№ 4 » »	0,80	—	390	390	320	68	—	0,4	—	—
№ 5 » »	0,49	575	560	560	425	38	4,2	1,3	5,5	11,0
2) Тонкопористые										
КСМ-2-200°	0,36	(360)	—	545	270	37г)	4,0	0,3	4,3	8,6
КСМ-2-400°	0,35	—	—	485	270	37г)	3,0	2,1	5,1	10,2
№ 6 эталонного ряда	0,49	—	(625)	685	445	30	—	0,5	—	—
№ 7 » »	0,39	—	(490)	670	330	27	—	0,9	—	—
№ 8 » »	0,25	(510)	(540)	800	170	24	3,8	0,7	4,5	9,0

* Силикагели расположены в порядке сужения пор.

а) При расчете s мы использовали следующие величины площади, занимаемой молекулой в плотном монослое: азот — 16,2 Å², метанол — 25Å², вода — 25Å² (см. ниже).

б) Величины поверхности взяты из столбца 4 этой таблицы.

в) Определено по разности веса силикагеля при температуре откачки перед адсорбционными опытами и прокаленного при 1200° и отнесено к единице поверхности.

г) Образцы КСМ-2 содержат также значительное количество и более тонких пор.

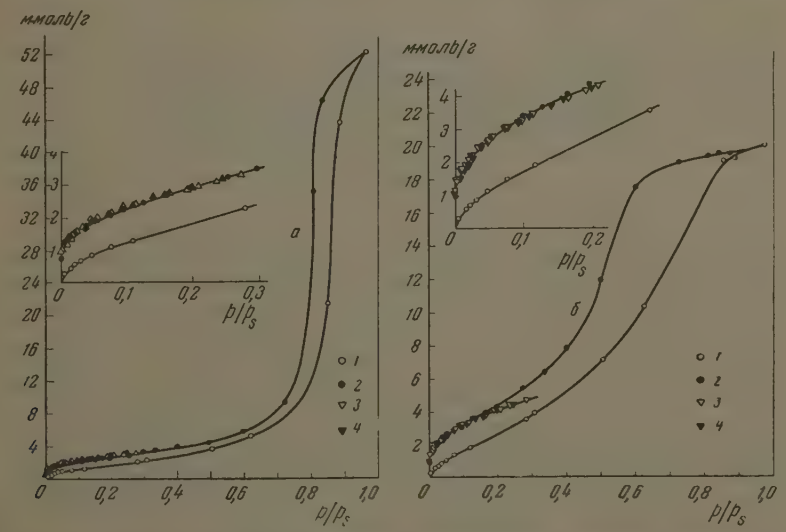


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на силикагелях КСК-2-400° (*а*) и КСМ-2-400° (*б*). В верхней части рисунка представлены начальные участки этих изотерм в крупном масштабе. *1* — первая адсорбция, *2* — первая десорбция, *3* — вторая адсорбция, *4* — вторая десорбция

Изотермы адсорбции паров воды на силикагелях КСК-2 и КСМ-2, откачанных при 200° (рис. 1), практически обратимы. Прокаливание силикагелей КСК-2 и КСМ-2 в вакууме при температуре 400° ведет к снижению количества гидроксильных групп на единицу поверхности (табл. 1, столбец 7) и соответственно к уменьшению первичной адсорбции водяного пара (рис. 2) Адсорбция паров воды на силикагелях, прокаленных при 280°, 300° и 400° (рис. 2 и 3), частично необратима. Определенное количество воды (табл. 1, столбец 8) при комнатной температрре не удаляется

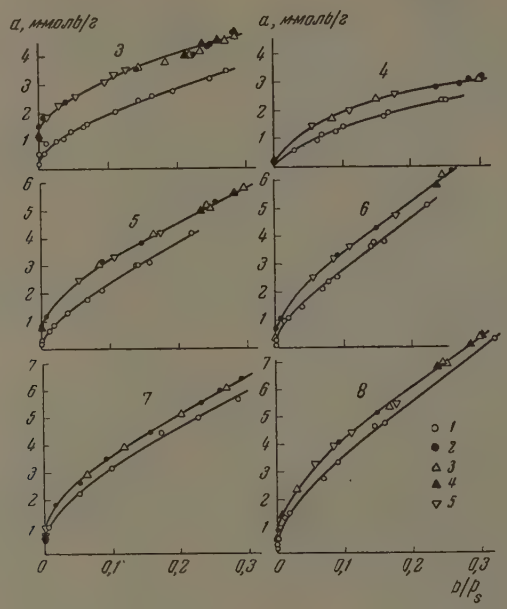


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции паров воды на силикагелях эталонного ряда, откачанных при 280—300° С. Номера у кривых соответствуют номерам образцов эталонного ряда. *1* — первая адсорбция, *2* — первая десорбция, *3* и *4* — соответственно вторая адсорбция и десорбция, *5* — третья адсорбция

даже при весьма длительной откачке. Это количество воды идет на гидратацию поверхности; последняя завершается в результате проведения полного адсорбционно-десорбционного цикла. Последующая адсорбция паров воды происходит уже на гидратированной поверхности силикагеля и поэтому изотермы в мономолекулярной области становятся обратимыми.

Абсолютная обратимая изотерма адсорбции паров воды на крупнопористых силикагелях с гидратированной поверхностью. Независимо от температуры предварительного прокаливания примененных нами силикагелей поверхность их после длительного проведения адсорбционно-десорбционного цикла до $p/p_s = 1$ полностью гидратировалась. Повторная адсорбция паров воды происходила поэтому во всех случаях на поверхности одинаковой химической природы вполне обратимо. Для определения этих обратимых изотерм адсорбции паров воды из величин обратимой повторной адсорбции следует вычесть необратимо хемосорбированное количество воды, которое удерживалось силикагелями в вакууме после первого адсорб-

ионно-десорбционного цикла, проведенного до $p/p_s = 1$ (см. столбец 8 табл. 1).

Полученные так обратимые изотермы адсорбции можно сравнивать между собой, отнеся величины адсорбции к единице поверхности, т. е. определив абсолютные изотермы адсорбции. Это позволяет исключить влияние величины удельной поверхности [25, 26]. По изотермам адсорбции паров азота и метанола надежно определить удельную поверхность можно лишь для крупнопористых силикагелей, так как для них абсолютные изотермы адсорбции этих паров еще не претерпевают искажений, вызываемых увеличением адсорбционного потенциала в тонких порах [10, 27, 28]. В нашем случае к таким силикагелям относятся первые пять образцов в табл. 1. На основе величин удельных поверхностей, определенных по адсорбции паров азота и метанола, для этих пяти силикагелей были рассчитаны абсолютные изотермы обратимой адсорбции паров воды, начальная часть которых представлена на рис. 4. Все эти изотермы в мономолекулярной области вплоть до $p/p_s = 0{,}2$ совпали между собой в пределах точности выполненных измерений. Это совпадение показывает, что после проведения длительного адсорбционно-десорбционного цикла в парах воды свойства единицы поверхности различных силикагелей действительно стали близкими*.

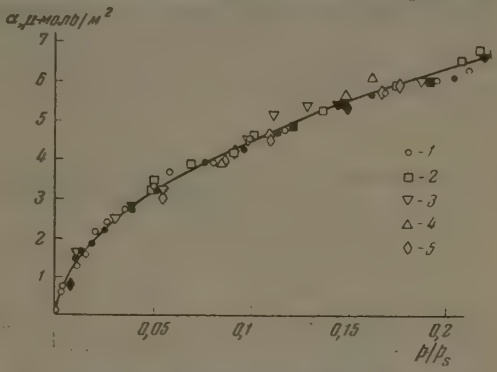


Рис. 4. Абсолютные изотермы обратимой адсорбции паров воды (мономолекулярная область) на крупнопористых гидратированных силикагелях: *1* — КСК-2-400°, *2* — КСК-2-200°, *3* — № 3, *4* — № 4, *5* — № 5

Количество гидроксильных групп на единице гидратированной поверхности силикагелей $\alpha_{m\,OH}$ складывается из количества групп OH, оставшихся на единице поверхности до адсорбции паров воды, равного удвоенному количеству «структурной воды» $2\alpha_1$, и количества групп OH, образовавшихся при хемосорбции, равного удвоенному количеству необратимо адсорбированной воды $2\,\alpha_2$, т. е. $\alpha_{m\,OH} \approx 2\alpha_1 + 2\,\alpha_2$. Первый член этой суммы уменьшается по мере повышения температуры предварительной обработки силикагеля, а второй член растет. Как видно из табл. 1 (столбец 10), для крупнопористых силикагелей имеет место следующее соотношение: $\alpha_{m\,OH} \approx 2\,\alpha_1 + 2\,\alpha_2 \approx 11{,}6$ *μмоль/м*². Эту величину $\alpha_{m\,OH}$ интересно сравнить с максимальным количеством гидроксилов, могущих разместиться на ионах кремния, выходящих на единицу поверхности силика-

* Использовать литературные данные для проверки и уточнения полученной нами абсолютной обратимой изотермы почти не удается, так как в большинстве найденных нами работ [19, 21, 29—31], в которых определялись изотермы адсорбции паров воды на силикагелях, оставались неизвестными величины удельных поверхностей; кроме того, начальная область обычно снималась недостаточно подробно. Пригодными для сопоставления с нашими данными оказались результаты работ [22, 32]. Папе [22] исследовал адсорбцию паров воды на крупнопористом силикагеле. Поверхность силикагеля он рассчитал из обратимой изотермы адсорбции паров воды, приняв величину площади, занятой молекулой воды в плотном монослое, $\omega_0 = 10{,}6$ Å². Он получил при этом $s = 141$ *м²/г*. Мы пересчитали эту величину, принимая $\omega_0 = 25$ Å² (см. ниже), и получили $s = 330$ *м²/г*, которую использовали затем в расчетах. Штобер [32] получил абсолютную изотерму десорбции паров воды с поверхности горного хрустали. Из рис. 5 видно, что изотерма адсорбции, вычисленная из данных Папе, совпадает с нашей. Изотерма десорбции Штобера идет несколько ниже (на 13%).

геля. Такие данные можно получить различными способами. Айлер [33] геометрически вычислил для аморфного кремнезема количество ОН-групп, расположенных на 1 $м\mu^2$ (7,85), принимая, что атомы Si в аморфной частице сохраняют тетраэдрическую конфигурацию и что плотность аморфного кремнезема составляет 2,2 $г/см^3$ (на основании его данных мы вычислили $\alpha_{m\,OH}$). Штобер [32] вычислил эту величину, исходя из возможных плоскостей раскола кварца. Он считает, что разлом происходит преимущественно по ромбоэдрическим плоскостям наименьшей спайности. С. П. Жданов и А. В. Киселев [34] вычислили эту величину, принимая, что все возможные плоскости раскола кварца равновероятны, и получили соответствующую величину для силикагеля, учтя различие в плотностях. В табл. 2

Таблица 2

Сопоставление количества гидроксильных групп на единице поверхности кварца и крупнопористых силикагелей $\alpha_{m\,OH}$ ($\mu моль/м^2$)

Вычислено		Авторы	Найдено из опытных данных		Авторы
силикагель	кварц		силикагель	кварц	
13,1	—	Айлер [33]	11,5	—	Наши данные
—	16,0 / 8,2 [a)]	Штобер [32]	—	11,2	Штобер [32]
11,3	12,8	Жданов и Киселев [34]	13,4	—	Брунауэр [35]

а) Эти величины относятся к разным плоскостям раскола кварца, среднее из них составляет 12,1.

результаты этих вычислений сопоставлены с опытными данными по термической дегидратации.

Из табл. 2 видно, что вычисленная величина $\alpha_{m\,OH}$ лежит в интервале 11,3—13,1 $\mu моль/м^2$ (если брать среднее из данных Штобера) и близка к величине, найденной из опытных данных *.

Представляет интерес сопоставить полученное нами значение концентрации гидроксильных групп на поверхности силикагеля $\alpha_{m\,OH} \approx 11{,}5$ $\mu моль/м^2$ с величиной адсорбции воды единицей поверхности в мономолекулярном слое. Эту величину можно определить, применяя к абсолютной обратимой изотерме адсорбции паров воды (рис. 4) уравнение БЭТ. Это уравнение хорошо описывает изотерму рис. 4 в интервале величин α_{H_2O} от 4 до 6,5 $\mu моль/м^2$ и p/p_s от 0,08 до 0,2. Его константы $C = 15$ и $\alpha_{m\,H_2O} = 6{,}5$ $\mu моль/м^2$**, откуда $\omega_0 = 25$ Å^2. Сравнение величин $\alpha_{m\,OH}$ и $\alpha_{m\,H_2O}$ показывает, что между количеством находящихся на гидратированной поверхности силикагеля гидроксильных групп и количест-

* Штобер, сопоставляя полученную им экспериментально величину $\alpha_{m\,OH} = 11{,}2$ $\mu моль/м^2$ с вычисленной (8,2 $\mu моль/м^2$), предположил, что половинное количество воды, удаляемой выше 200°, очень прочно адсорбировано за счет взаимных водородных связей. По Штоберу в интервале от 200° до 800° за счет разрушения поверхностных групп ОН образуется только половина выделяющейся воды. Принимая такую схему разложения, автор получил концентрацию $\alpha_{m\,OH} = 6{,}2$ $\mu моль/м^2$, что также не соответствует вычисленной им величине 8,2 $\mu моль/м^2$. К предложенной Штобером схеме прочной адсорбции воды прибегать нет необходимости, если при вычислении $\alpha_{m\,OH}$ принять не 8,2 $\mu моль/м^2$, а среднюю величину 12,1 $\mu моль/м^2$ (для разных плоскостей раскола кварца).

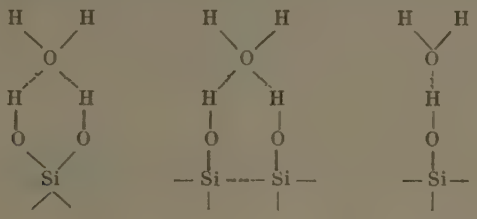
** Штобер получил аналогичным путем из изотермы десорбции $\alpha_{m\,H_2O} = 5{,}6$ $\mu моль/м^2$.

Zhurnal fizicheskoi khimii 1957-08 31 8

зом воды, обратимо адсорбируемой на этой поверхности с образованием заполненного монослоя, существует соотношение*:

$$\alpha_{m\ H_2O} \approx {}^1/_2 \alpha_{m\ OH}.$$

Таким образом, молекулы воды как бы «пересчитывают» поверхностные группы OH силикагеля, адсорбируясь на них, вероятно, главным образом по следующим схемам:



соответствующим взаимодействию свободных электронных пар молекулы воды [11] с частично протонизированным водородом гидроксилов кремнекислоты.

Полученная нами величина $\omega_0 = 25$ Å² для молекулы воды на силикагеле сильно отличается от обычно используемой в литературе величины $\omega_0 = 10{,}6$ Å², вычисленной из решетки льда. Значительно большая величина ω_0 для адсорбции воды на силикагеле с гидратированной поверхностью связана с отмеченным выше механизмом адсорбции молекул воды на этой поверхности. В случае адсорбции паров воды на адсорбентах другой природы значение ω_0 может быть другим**.

Изотермы адсорбции паров воды на тонкопористых силикагелях. При переходе к более тонкопористым силикагелям возникает вопрос о возможности оценки величины их удельной поверхности. Как уже указывалось, величины удельных поверхностей, формально определенные по БЭТ из изотерм адсорбции паров азота и метанола, здесь уже не являются надежными, так как при адсорбции этих паров тонкопористыми силикагелями наблюдается заметное усиление адсорбции в области малых относительных давлений, вызванное наложением адсорбционных полей стенок тонких пор. Кроме того, относительная роль части объема пор у мест контакта первичных частиц скелета [9, 10, 27] в случае тонкопористых силикагелей возрастает, и поэтому часть объема тонких пор неодинаково доступна для молекул воды (молярный объем $v_m = 18$ *см³/моль*),

* Одним из авторов еще в 1936 г. [1] было указано на наличие стехиометрического соответствия между количеством гидроксильных групп на поверхности высушенного, но не прокаленного силикагеля ($2{,}2 \cdot 10^2$ групп OH на 1 *г*) и предельным количеством адсорбированных из водных растворов гидратов окисей щелочных металлов ($1{,}8 \cdot 10^{21}$ *экв/г*), которые адсорбируются по химическому механизму, реагируя с поверхностными гидроксилами в стехиометрическом отношении.

** Подтверждение величины $\omega_0 = 10{,}6$ Å² находят в работе Ливингстона [36], в которой сравнивались поверхности, определенные по адсорбции паров воды и по низкотемпературной адсорбции паров азота. Однако в этой работе изотермы адсорбции паров воды на кварце с удельной поверхностью, равной всего 3,05 *м²/г*, изучались на весах Мак-Бэна — Бакра, относительная чувствительность которых в таких случаях не достаточна. Кроме того, в работе не приводятся сведения о степени гидратации поверхности кварца. В ряде работ [21, 37, 38] отмечается несоответствие между величиной поверхности адсорбента, определенной по адсорбции паров воды с использованием значения $\omega_0 = 10{,}6$ Å², и по адсорбции других паров (азота, криптона). Применение величины $\omega_0 = 14{,}8$ Å², данной для адсорбции паров воды на двуокиси титана [39], также приводит к заниженной величине поверхности [40]. Пересчет величины поверхности этого силикагеля, исходя из $\omega_0 = 25$ Å², дает близкое совпадение величины поверхности по адсорбции воды и метанола.

азота ($v_m = 34{,}5$ *см³/моль*) и метанола ($v_m = 40{,}5$ *см³/моль*). Поэтому для сравнения изотерм адсорбции паров воды на тонкопористых силикагелях мы воспользовались методом приведенных изотерм [41]. Результаты представлены на рис. 6. В пределах точности измерений изотермы для тонко- и крупнопористых силикагелей с гидратированной поверхностью оказались аффинными. Это подтверждает предположение о том, что адсорбция воды происходит главным образом за счет образования водородных связей между молекулами воды и гидроксилами поверхности силикагелей. Так как эти связи образуются лишь на

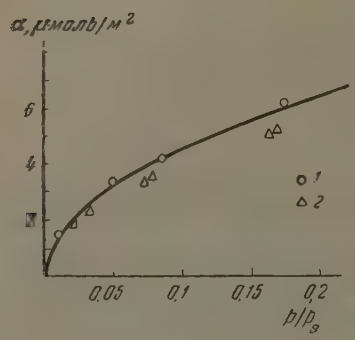


Рис. 5

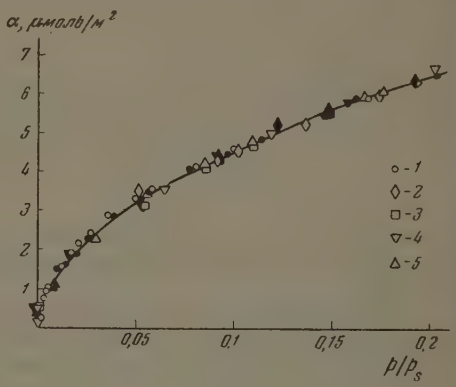


Рис. 6

Рис. 5. Сопоставление адсорбции паров воды на силикагеле по данным Папе (1) и на горном хрустале по данным Штобера (2) с полученной нами (рис. 4) абсолютной изотермой обратимой адсорбции паров воды на гидратированной поверхности крупнопористых силикагелей (сплошная линия).

Рис. 6. Сопоставление абсолютной изотермы обратимой адсорбции паров воды на гидратированной поверхности крупнопористых силикагелей (сплошная линия) с приведенными к ней при $p/p_s = 0{,}1$ изотермами для тонкопористых силикагелей
1 — КСМ-2-400°, *2* — КСМ-2-200°, *3* — № 6, *4* — № 7, *5* — № 8

коротких расстояниях, адсорбция воды мало засисит от размеров пор. Следует отметить, что близость приведенных изотерм для тонкопористых силикагелей к абсолютной изотерме для крупнопористых может быть в известной мере и результатом компенсации двух противоположных влияний: усиления дисперсионной составляющей энергии адсорбции (хотя и малой по величине в случае адсорбции воды) и ослабления электростатической составляющей в результате противоположной поляризации молекул воды гидроксилами противоположных стенок пор. «Энергетическая» константа C уравнения БЭТ дает для всех изученных нами тонкопористых силикагелей несколько меньшее значение, чем для крупнопористых (11 вместо 15), что говорит об уменьшении теплоты адсорбции и о соответствующем изменении энтропии адсорбции воды в тонких порах. Эти результаты представляют большой теоретический интерес и требуют тщательной проверки. Возможно, что при повышении точности измерений и при проведении непосредственных измерений дифференциальных теплот адсорбции мы заметим и для воды некоторое изменение энергии адсорбции при сужении пор силикагелей. Близость приведенных изотерм адсорбции паров воды к абсолютной изотерме имеет и практическое значение, так как помогает оценить величины удельных поверхностей тонкопористых силикагелей, которые нельзя определить из изотерм адсорбции паров азота и метанола.

Из табл. 1 видно, что количество групп OH на единице поверхности $x_{m\,OH}$ для тонкопористых силикагелей несколько меньше, чем для крупнопористых. Это связано, возможно, с большей легкостью выделения воды при откачке за счет смежных гидроксилов с поверхности частиц скелета тонкопористых силикагелей, обладающих меньшими размерами и бо́льшим запасом свободной поверхностной энергии, что должно облегчать протекание поверхностной реакции дегидратации.

ВЫВОДЫ

1. Получена абсолютная изотерма обратимой адсорбции паров воды на гидратированных поверхностях крупнопористых силикагелей.

2. Обратимая адсорбция паров воды на поверхности гидратированных образцов силикагелей мало зависит от их термической истории и размеров пор.

Лаборатория адсорбции
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступила
12. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Коллоидн. журн., 2, 17, 1936.
2. P. C. Carman, Frans. Faraday Soc., 36, 964, 1940; Усп. химии, 11, 53, 1942.
3. E. A. Hauser, D. S. Le-Beau, P. P. Pevear, Journ. Phys. Chem., 55, 68, 1951.
4. I. Shapiro, H. G. Weiss, Journ. Phys. Chem., 57, 219, 1953.
5. S. A. Greenberg, Journ. Phys. Chem., 60, 325, 1956.
6. Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885, 1949; А. Н. Теренин, Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. МГУ, 1957, стр. 206.
7. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и А. В. Карякин, Журн. физ. химии, 30, 117, 1956.
8. R. G. Haldeman, P. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc., 78, 2117, 1956.
9. А. В. Киселев, ДАН, 98, 427, 1954.
10. А. В. Киселев, Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. МГУ, 1957, стр. 90, 199.
11. J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., 205, 155, 1951.
12. С. П. Жданов, ДАН, 68, 99, 1949.
13. С. П. Жданов, ДАН, 100, 1115, 1955.
14. А. В. Киселев, К. Г. Красильников и Л. Н. Соболева, ДАН, 94, 85, 1954.
15. L. Miller, Kolloid.-Z., 131, 154, 1953.
16. L. Miller, Kolloid.-Z., 142, 117, 1955.
17. А. В. Киселев, ДАН, 106, 1046, 1956.
18. E. A. Hauser, D. S. Le-Beau, Journ. Phys. Chem., 56, 136, 1952.
19. K. S. Rao, Journ. Phys. Chem., 45, 513, 1941.
20. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 26, 977, 1952.
21. K. S. W. Sing, I. D. Madely, Journ. Appl. Chem., 4, 365, 1954.
22. D. Papee, Bull. Soc. Chim. France, № 1, 14, 1955.
23. О. М. Джигит, А. В. Киселев и П. Е. Неймарк, Журн. физ. химии, 28, 1804, 1954.
24. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, ДАН, 110, 1009, 1956.
25. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. В. Гурьев, В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77, 1951.
26. А. В. Киселев, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1953.
27. А. В. Киселев, Применение хроматографии в хим. анализе. Труды комиссии по аналитич. химии, Изд. АН СССР, 6 (9)46 1955.
28. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, 94, 915, 1954.
29. D. N. Broad, A. G. Foster, Journ. Chem. Soc., 372, 1945.
30. O. A. Milligan, H. H. Rachford, Journ. Phys. Chem., 51, 333, 1947.
31. H. B. Weiser, W. O. Milligan, J. Holmes, Journ. Phys. Chem., 46, 586, 1942.

32. W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17, 1956.
33. R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, N. Y., 1955.
34. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 31, № 10 в печати, 1957.
35. S. Brunauer, D. L. Kantro, C. H. Weise, Canad. Journ. Chem. 34, 1483, 1956.
36. H. K. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 569, 1944.
37. W. J. Frey, H. J. Moore, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 3644, 1948.
38. B. L. Harris, P. H. Emmett, Journ. Phys. Chem., 53, 811, 1949.
39. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1366, 1944.
40. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 21, 1223, 1947.
41. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277, 1952.

THE ADSORPTION OF WATER VAPOR ON THE HYDRATED SURFACE OF SILICA GELS OF VARIOUS STRUCTURE

L. D. Belyakova, O. M. Dzhigit and *A. V. Kiselev* (*Moscow*)

Summary

The absolute isotherm has been obtained of reversible water vapor adsorption on hydrated surfaces of wide pore silica gels. The surface area occupied by a water molecule in the densely packed monolayer is about 25Å². The water molecules count, as it were, the surface hydroxyl groups of the silica gel, adsorbing on them mainly at the expense of hydrogen bonding between the oxygen of the water and the partially protonized hydrogen of the hydroxyl groups of the silica gel surface. Hence a narrowing of the pores of silica gels with a hydrated surface has no significant effect on the adsorption of water vapor.

·АЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

VII. КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

Я. В. Егупов

В настоящее время наметились две линии развития в методике измере-ия температурной зависимости теплоемкости жидких смесей в крити-еской области расслаивания. Одна из них основывается на применении алориметров без размешивания жидкой смеси, а другая — на приме-ении калориметров с размешиванием смесей.

Первая работа по определению теплоемкости жидкой смеси в критической области асслаивания была выполнена К. Г. Хомяковым, В. А. Холер и М. А. Некрашевич [1] калориметре без размешивания методом непрерывного охлаждения. Калориметром ужил сосуд Дьюара, вмещавший 500 *мл* раствора вода — фенол. Для выравнивания емпературы в растворе применялись алюминиевые спирали. В. П. Скрипов и В. К. Се-енченко [2, 3] разработали несколько моделей калориметра без размешивания на снове модели адиабатного калориметра, предложенного С. М. Скуратовым [4, 5]. ти калориметры имели небольшую емкость (20—25 *мл*) и применялись для измерения еплоемкости жидких смесей методом непрерывного охлаждения и адиабатным спо-обом при периодическом вводе тепла.

Калориметры с размешиванием применялись в работах Юра, Фрага, Маки и Хиль-ебранда [6] и в работах Х. И. Амирханова и И. Г. Гурвича [7].

При выборе типа калориметра и способа работы с ним необходимо учитывать ка-ественные особенности жидких смесей в критической области расслаивания.

В критической области расслаивания вязкость жидких смесей, как это было вы-снено В. К. Семенченко и Е. Л. Зориной [8], проходит через максимум. Поэтому при азмешивании раствора во время измерения теплоемкости будет выделяться тепло, еличина которого от одной температурной точки к другой будет изменяться. Пред-ычислить или определить это тепло принципиально можно, но практически очень рудно. Поэтому мы считаем, что измерение теплоемкости жидких смесей в критической бласти расслаивания целесообразно производить в калориметрах без размешивания.

Наши [9] наблюдения показали, что если изменением температуры одводить жидкую смесь критического состава к расслаиванию со стороны однофазной области, то за 0,005—0,01° до появления мениска состояние меси с внезапно возникшей непрозрачностью является устойчивым во ремени и вместе с тем граничным состоянием: от него изменением темпе-атуры в обратном направлении на 0,005—0,01° можно вернуть систему состоянию с наличием прозрачности, а изменение температуры в прямом аправлении поведет к образованию мениска возникающего в результате настолько глубоко необратимого процесса, что обратное температурное оздействие даже на десятки градусов не может вернуть смесь к гомоген-ому состоянию с наличием прозрачности (если не применять перемеши-ания). Необратимый характер процесса образования мениска заставля-ет принять за правило, чтобы при снятии политермы теплоемкости жидкая смесь от одного калориметрического опыта к другому приближалась расслаиванию со стороны однофазного состояния: если политерма тепло-емкости снимается в области нижней критической температуры, то темпе-атура смеси должна повышаться, а если в области верхней критической емпературы — понижаться. Чтобы ближе подойти к состоянию с нали-ием непрозрачности, получить теплоемкость, близкую к истинной, и меть возможность вести измерения теплоемкости в системах, в которых аксимум теплоемкости развивается в очень узком температурном интер-

вале (например, в системе нитробензол — *н*-октан), необходимо вести измерение теплоемкости при малых подъемах температуры.

Ниже приводится описание калориметра, который мы применяли для снятия политерм теплоемкости в двойных и тройных жидких смесях.

Калориметр. Калориметр в собранном виде показан на рис. 1.

Одной из важнейших задач при устройстве калориметра без размешивания является обеспечение выравнивания температуры жидкости, наполняющей калориметр. Уменьшение объема калориметра при соблюдении приемлемых, с точки зрения калориметрического опыта, соотношений между теплоемкостью жидкости и теплоемкостью пустого калориметра дает возможность решить эту задачу. Наш калориметр емкостью 5,5 *мл* представлял собой серебряный стаканчик, паянный серебром, *1*, диаметром 11 *мм* и высотою 60 *мм*, закрывающийся пришлифованной пробкой *2*, несущей на себе

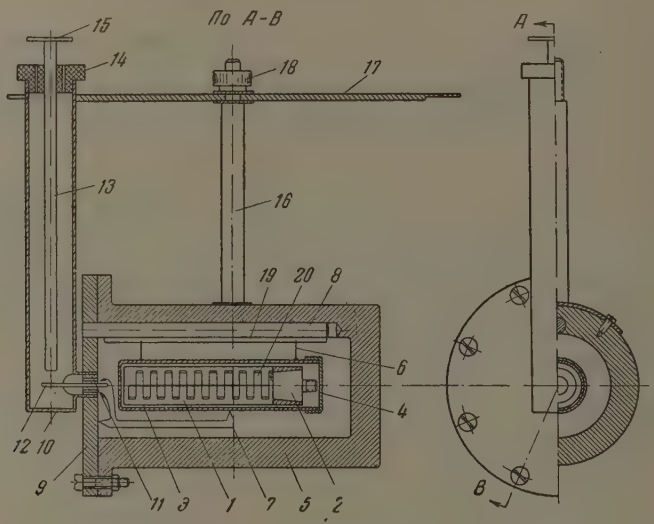


Рис. 1. Калориметр в собранном виде. *1*— калориметрический стаканчик, *2* — пробка стаканчика; *3* — гильза; *4* — колпачок; *5* — кожух, *6* — шелковые нити; *7* — термоэлемент, *8*— стержень для подвеса стаканчика; *9* — крышка кожуха; *10* — трубка для вывода проводов; *11* — пробка в крышке; *12* —стержень горизонтальный; *13*— стержень вертикальный; *14* — пробка из текстолита; *15* — площадка для стаканчика с охлаждающей смесью; *16* — стержень для подвеса кожуха; *17* — диск опорный; *18* — гайки; *19* — полоска для подвешивания гильзы; *20* — выравниватель температуры

выравниватель температуры *20* — тонкую серебряную пластину, соответствующим образом надрезанную и изогнутую так, чтобы она захватывала возможно большее число участков жидкости, наполняющей стаканчик. Вес стаканчика был равен 11,5 *г*.

Нагреватель калориметра, изготовленный из константановой проволоки диаметром 0,1 *мм* и длиною 700 *мм*, располагался в виде бифилярной спирали на поверхности стаканчика; спираль укреплялась и изолировалась бакелитовым лаком. К концам спирали были припаяны мягкие гибкие проводники, при помощи которых спираль нагревателя при каждой сборке припаивалась к цепи питания и измерения мощности нагревателя.

Стаканчик плотно вставлялся в гильзу *3*, изготовленную из медной никелированной фольги, и закрывался в ней колпачком *4*. Гильза была подвешена горизонтально в кожухе калориметра *5* на двух шелковых нитях *6*. Горизонтальное расположение стаканчика было продиктовано необходимостью уменьшить действие силы тяжести на ход явления расслаивания смеси.

Для измерения теплоемкости жидких смесей, имеющих верхнюю критическую температуру, калориметр был снабжен также и холодильником; он был необходим для охлаждения смеси при переходе от одного калориметрического опыта к другому, которое, как показал опыт, должно осуществляться не через оболочку калориметра, а непосредственно. Холодильник состоял из медного стержня *13* диаметром 4 *мм* и мед-

ного стерженька *12* диаметром 1 *мм* и длиною 20 *мм*, соединенного двумя медными проводами диаметром 0,1 *мм* и длиною 50 *мм* (на рисунке они не показаны) с гильзой калориметра. Стержень *13* охлаждался тающим льдом.

Применение холодильника ухудшает тепловую изоляцию калориметра от его кожуха. Поэтому мы стремились к тому, чтобы недостатки от применения холодильника были минимальными, что достигалось тем, что непосредственный отвод тепла от калориметра осуществлялся при помощи проводов такой толщины и длины, которые по своему влиянию на теплообмен были равносильны добавлению только одного термоэлемента к дифференциальной термобатарее, а более массивный вертикальный стержень *13* после охлаждения калориметра разобщался от него, быстро принимал температуру оболочки и уже не мог оказывать отрицательного воздействия на ход калориметрического опыта.

Оболочкой калориметра служил водяной термостат емкостью 8 *л*, заключенный в двойной воздушной термостат; при этом температура в последнем при помощи контактного термометра, включенного в цепь электронного терморегулятора МАИ, автоматически поддерживалась близкой к температуре водяного термостата.

Измерительная аппаратура. Измерение температуры в водяном термостате производилось термометром Бекмана, а контроль за постоянством температуры во время калориметрического опыта осуществлялся при помощи платинового термометра сопротивления (72 Ω), включенного в мостовую схему. Нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр М-21, 4 с вольтовой чувствительностью, изменявшейся от 0,12 до 0,07 ξμV на *мм м*, внешним критическим сопротивлением 39 Ω и периодом собственных колебаний 10,6 сек.

Разность температур между калориметром и его кожухом контролировалась при помощи дифференциальной термобатареи, состоявшей из шести последовательно соединенных термоэлементов медь-константан, изготовленных из отрезков проволоки длиною 70 *мм* и диаметром 0,1 *мм*. Основные спаи термобатареи размещались на поверхности гильзы для калориметрического стаканчика и укреплялись бакелитовым лаком, а побочные спаи — на внутренней поверхности крышки кожуха симметрично относительно ее центра. В цепь термобатареи включался зеркальный гальванометр М-21, 4, имевший вольтовую чувствительность 0,08 μV на *мм м*, внешнее критическое сопротивление 7,4 μ и период собственных колебаний 7,8 сек. Включение гальванометра в цепь осуществлялось при помощи бестермоточных переключателя и шунта, изготовленных Ленинградским заводом «Эталон».

Мощность тока в нагревателе калориметра измерялась высокоомным потенциометром ППТВ с использованием зеркального гальванометра М-21, имевшего вольтовую чувствительность 7,4 μV на *мм м*, критическое сопротивление 10 500—25 000 Ω, период собственных колебаний 3,9 сек.

Отсчет времени пропускания тока через нагреватель калориметра производился при помощи печатающего хронографа производства Ленинградского часового завода, хронограф питался от кварцевого генератора с частотою 100 *гц* и давал возможность регистрировать на ленте моменты начала и конца импульса с точностью до 0,01 сек. При необходимости отсчеты промежутков времени можно было вести с точностью до 0,001 сек, используя интерполирование при расшифровке отпечатков моментов начала и конца импульса. Бестермоточный четырехполюсный ключ, при помощи которого велось замыкание цепи нагревателя, одновременно с этим другими своими контактами замыкал цепь выхода хронографа, благодаря чему приводилось в действие его печатающее устройство.

Выбор метода калориметрического опыта. Описанная калориметрическая установка может служить для измерения теплоемкости по адиабатическому и изотермическому методу.

При измерениях теплоемкости в системах с наличием фазовых превращений адиабатический метод ведения калориметрического опыта при периодическом вводе тепла имеет, как это показал В. А. Соколов [10, 11], бесспорные преимущества перед адиабатическим методом с непрерывным вводом тепла и перед изотермическим методом. Однако опыт показал, что вследствие перегрева калориметрического стаканчика общий ход температуры калориметра во время опыта оказывался сложным, включающим подъем и снижение температуры. При большой тепловой инерции оболочки осуществление адиабатных условий при этих обстоятельствах становилось затруднительным; в оболочке калориметра возникали температурные градиенты, которые при малой теплоемкости калориметра вели к неучитываемому теплообмену между калориметром и оболочкой, снижавшему точность измерений. Эти обстоятельства заставили нас отказаться от адиабатного метода и обратиться к изотермическому способу измерения теплоемкости.

При изотермическом способе ведения калориметрического опыта определение величины подъема температуры калориметра является нелегкой задачей, связанной с необходимостью регистрировать, а затем экстраполировать ход температуры в начальном и конечном периоде опыта [12]. Стремясь к удобству отсчета температуры в начале и в конце главного периода и уменьшению теплообмена между калориметром и оболочкой, мы выбрали начальный и конечный периоды опыта при температуре калориметра, меньшей чем температура оболочки (рис. 3). При этом выборе начала и конца главного периода начальный и конечный период опыта будут изображаться участками AB и EF одной и той же экспоненциальной кривой, соответствующей нагреванию

калориметра под влиянием теплообмена; изменение температуры калориметра в главном периоде будет происходить по кривой $BCDE$; при этом на участке BC будет происходить повышение температуры калориметра под действием нагревателя, на участке CD будет происходить выравнивание температуры в калориметре, а на участке DE будет иметь место равновесие между повышением температуры калориметра вследствие теплообмена и понижением ее вследствие продолжающегося теплового обмена в жидкости, заполняющей калориметр. Если калориметрический опыт вести согласно изложенной схеме, то подъем температуры, не исправленный на теплообмен, будет равен разности температур начала и конца главного периода, которые отмечаются вполне определенно. При этом способе ведения опыта отпадает необходимость в регистрации хода температуры калориметра, если снизить теплообмен настолько, чтобы можно было им пренебречь.

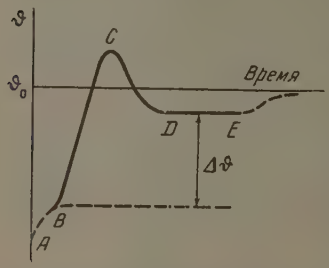


Рис. 2. Ход температуры калориметра в ходе калориметрического опыта

Уменьшения теплообмена можно достигнуть при условии, если калориметр большую часть времени будет иметь температуру, близкую к температуре оболочки. Для этого необходимо, во-первых, чтобы калориметр был быстрее переведен из состояния, соответствующего начальной точке главного периода, когда разность температур оболочки и калориметра во время главного периода наибольшая, в состояние с наименьшей разностью этих температур. Печатающий хронограф давал нам возможность снизить время подачи тока в калориметр до 30 сек., отсчитывая его при этом с точностью до 0,01 сек., и тем самым было удовлетворено, высказанное требование, направленное на уменьшение теплообмена между калориметром и оболочкой. Во-вторых, необходимо, чтобы перегрев калориметра был наименьшим, и его температура получала бы лишь небольшое превышение над температурой оболочки. Этому способствовало наличие выравнивателя температуры в калориметрическом стаканчике, а также то, что проволока нагревателя была уложена непосредственно на стаканчике, полностью скрытом в гильзе.

Осуществляя изотермический способ измерения теплоемкости по описанной схеме, мы измеряли подъемы температуры при помощи дифференциальной термобатареи. Блоком для ее побочных спаев служил достаточно массивный кожух калориметра. Так как при изотермическом способе ведения опыта кожух калориметра должен сохранять свою температуру постоянной, как и блок для побочных спаев термобатареи, такое совмещение функций кожуха и блока для побочных спаев термобатареи является в данном случае вполне естественным.

Постоянство температуры в оболочке калориметра, необходимое для термостатирования побочных спаев термобатареи, достигалось совместным действием нагревателя и холодильника в виде змеевика с постоянным давлением проточной воды. Контроль температуры осуществлялся термометром сопротивления; при этом термометрическая чувствительность мостовой схемы устанавливалась такой, чтобы она в два раза превышала термометрическую чувствительность дифференциальной термобатареи.

Измерение величины подъемов температуры производилось по шкале гальванометра, включенного в цепь дифференциальной термобатареи. Калибрирование шкалы гальванометра осуществлялось по термометру Бекмана, помещенному в оболочку. При этом показания термометра отсчитывались при помощи отсчетной трубы с окулярным микрометром. Термометрическая чувствительность термобатареи была равна $(3{,}25 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-4}$ *град/мм*. Измерения, относящиеся к калибрированию, были проведены в разное время в интервале температур от 19,5 до 20,8°C, в которых лежат политермы теплоемкости исследованных нами систем нитробензол — *н*-гептан и нитробензол — *н*-октан. Проверка соответствия электрического и термического нуля производилась периодически.

Вследствие малой продолжительности главного периода измерение мощности нагревателя тока, пропускаемого через нагреватель калориметра, производилось в промежутках между отдельными опытами.

При определении теплового значения калориметра в качестве стандартной жидкости мы пользовались водой; тепловое значение оказалось равным

$$c = 1{,}16 \pm 0{,}07 \text{ кал / °C}.$$

Вследствие малой величины теплового значения калориметра, его определение сопряжено с трудностями, так как даже незначительные колебания от одного опыта к другому теплового значения калориметра, наполненного водой, равно 6,6 кал/°C, целиком ложились на величину пустого калориметра и давали значительную относительную ошибку в его определении.

Для контрольных опытов по определению пригодности описанного выше изотермического приема измерения теплоемкости мы выбрали нитробензол, теплоемкость ко-

рого имеет наименьшее значение из всех жидкостей, с которыми нам предстояло ве-и измерения. Этим самым мы ставили наш калориметр в самые неблагоприятные ус-овия в отношении теплообмена. На рис. 3 показано изменение температуры кало-метра, наполненного нитробензолом, под влиянием теплообмена с оболочкой (кри-ая *а*) и изменение его температуры в ходе главного периода калориметрического опыта (кривая *б*). При подъемах температуры, равных приблизительно 0,026°С, мы получили теплоемкость нитробензола равной 0,330 кал/г °С (при 20°С). Вероятная ошибка в оп-еделении среднего результата менее 1%, а вероятная ошибка отдельного резуль-тата — менее 2%. По В. П. Скрипову теплоемкость нитробензола равна 0,343 *кал/г* °С.

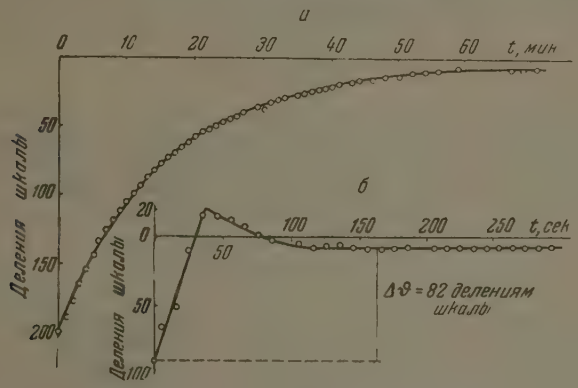


Рис. 3. Изменение температуры калориметра, наполненного нитробензолом: *а* — под влиянием теплообмена с оболочкой, *б* — в ходе главного периода калориметрического опыта

Эти опыты по определению теплоемкости нитробензола показали, что отдельный опыт измерения теплоемкости жидкости по изотермическому методу при кратковре-менном главном периоде может дать без поправки на теплообмен значение теплоемкости жидкости, по своему абсолютному значению отвечающее истинному значению с точ-ностью до 3—4%. Относительные же значения теплоемкости внутри данной серии из-мерений определяются с точностью ниже 2%.

При помощи описанного здесь калориметра мы измерили температур-ную зависимость теплоемкости в критической области расслаивания в системах нитробензол — *н*-гептан, нитробензол — *н*-октан и пропило-вый спирт — вода — азотнокислый натрий, применяя при этом подъемы температуры около 0,02°С.

Приношу глубокую благодарность В. К. Семенченко за внимание к работе и содействие при ее выполнении.

ВЫВОДЫ

Описаны калориметр малой емкости без размешивания (5,5 *мл*) для измерения теплоемкости жидких смесей в критической области расслаи-вания и изотермический способ работы с ним с кратковременным главным периодом, дающий возможность при малых подъемах температуры (около 0,02°С) вести измерения без поправки на теплообмен с точностью до 3% абсолютных значений теплоемкости и 2% ее относительных значений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
4. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Г. Хомяков, В. А. Холер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1469, 1951.
2. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
3. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 1955.

4. С. М. Скуратов, Колл. журн., № 2, 1947.
5. С. М. Скуратов. В книге «Физические методы органической химии», под редакцией Вейсбергера, т. 2, ИИЛ, М., 1952.
6. G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. N. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, 19, 1953.
7. Х. И. Амирханов и И. Г. Гурвич, ДАН, 91, 221, 1953.
8. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Журн. физ. химии, 26, 520, 1952.
9. Я. В. Егупов, Канд. диссертация, МГУ, 1955.
10. В. А. Соколов, Журн. техн. физики, 18, 813, 1948.
11. В. А. Соколов, Диссертация, 1952.
12. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.

SECOND ORDER PHASE TRANSITIONS AND CRITICAL PHENOMENA

VIII A CALORIMETER FOR MEASURING THE HEAT CAPACITIES OF LIQUID MIXTURES IN THE CRITICAL REGION OF SEPARATION

Ya. V. Egupov (Nal'chik)

Summary

A calorimeter of small volume and without any stirring device is described for measuring the heat capacity of liquid mixtures in the critical region of separation. The procedure is given for its isothermal operation at a short major period which allows measurements to be made at small temperature increments (of the order of 0.02°) without correction for heat exchange, the precision of the measurement being up to 3% of the absolute and 2% of the relative value for the heat capacity.

РАСЧЕТ СГЛАЖИВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ

С. И. Кричмар

Рядом авторов [1] было показано, что процессы электрохимической полировки металлов связаны со значительной электродной поляризацией. Сглаживание шероховатостей при электрополировке рассматривается в связи с различием в поляризации выступов и впадин микрорельефа, возникающего благодаря специфике микрогеометрии (так называемое явление локальной анодной пассивности). Кроме того, для подкрепления предположения о пассивности Эванс, Лайнер и др. [1,2] считают необходимым учитывать влияние местной кривизны поверхности на вероятность перехода атома в ионное состояние. Следует учесть, что в общем случае эта картина может осложняться целым рядом явлений: структурная неоднородность (в случае сплавов), образование на поверхности слоя твердой фазы, газовыделение и т. д. Однако, если отвлечься от всех осложняющих обстоятельств и рассматривать наиболее простой случай концентрационной поляризации, все значительно упрощается и создается возможность количественного подхода к рассматриваемым явлениям.

Обращает на себя внимание тот факт, что степень влияния поляризации и местной кривизны в значительной мере должна зависеть от размеров неровностей. Понятно, что с уменьшением их размеров роль первой должна уменьшаться, роль второй, наоборот, возрастать. Таким образом сглаживание поверхности должно протекать в основном по чисто поляризационному механизму лишь при сравнительно больших размерах неровностей; напротив, при достаточно малых — главным образом под влиянием локальной кривизны микропрофиля.

Прежде чем переходить непосредственно к расчету, рассмотрим качественно картину анодного поведения поверхности чистого металла, покрытую следами механической обработки. При плотностях тока ниже предельного (имеется в виду случай концентрационной поляризации) возникающий приэлектродный диффузионный слой не создает заметных препятствий обычному электрохимическому травлению. Поверхность металла покрыта фигурами травления. В области предельного тока и выше у поверхности анода образуется насыщенный слой продуктов реакции; возможно образование также очень тонкого слоя твердой соли. Как было показано [3], при соответствующих обстоятельствах здесь создаются условия, препятствующие растравливанию поверхности металла.

Кроме того, так как скорость растворения вещества определяется его диффузией через толщу приэлектродного слоя, в каждой точке поверхности создаются условия, при которых растворение выступов происходит быстрее, чем впадин, за счет разницы в расстояниях до эффективной внешней границы слоя.

При сравнительно больших размерах неровностей скорость диффузии определяется только расстоянием от данной точки поверхности до границы слоя. На поверхности очень мелких выступов создается несколько повышенная концентрация продуктов реакции за счет значительно возросшей кривизны этих участков. В этом случае возрастание скорости диффузии вещества у выступа определяется в основном этим увеличением концентрации.

Таким образом течение процесса электрохимической полировки обусловливается, по меньшей мере, тремя факторами: 1) подавление структурного травления; 2) поляризационный механизм сглаживания неровностей; 3) сглаживание под влиянием локальной кривизны.

На основании изложенных представлений ниже приводится расчет сглаживания неровностей по поляризационному механизму и под влиянием местной кривизны.

Расчет производим на основании следующих условий *:

1) Изменение вещества в приэлектродном слое подчиняется диффузионному механизму, поэтому плотность тока в любой точке поверхности может быть рассчитана по уравнению:

$$i = nFD\,(\mathrm{grad}\ c), \tag{1}$$

а средняя плотность тока на электроде по формуле:

$$i = nFD\,\frac{c - c_0}{\delta}, \tag{2}$$

где D — эффективный коэффициент диффузии, δ — толщина прианодного слоя, c и c_0 — соответственно концентрации у поверхности анода и в толще раствора.

2) Средняя высота неровностей H значительно меньше размеров диффузионного слоя, так что внешняя эффективная граница слоя не воспроизводит профиля микрорельефа, откуда

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_\delta = 0; \tag{3}$$

здесь координата y направлена перпендикулярно штрихам механической обработки.

3) Профиль микрорельефа приближенно может быть представлен периодической функцией типа

$$H_y = \frac{H}{2}\,Y. \tag{4}$$

4) Так как в экстремальных точках $(\partial c / \partial y)_{\text{экстр}} = 0$ (рис. 1), поток диффузии направлен здесь нормально к поверхности электрода, поэтому

$$i_{\text{экстр}} = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\text{экстр}} \approx nFD\,\frac{c - c_0}{\delta_{\text{экстр}}}. \tag{5}$$

Скорость растворения выступа — (dH/dt) будет, очевидно, равна разности скоростей растворения металла на вершине микровыступа и в самой глубокой точке впадины.

С учетом закона Фарадея это дает

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{M}{\rho nF}\,(i_1 - i_2), \tag{6}$$

где M — молекулярный вес металла, ρ — его плотность, i_1 и i_2 — соответственно плотности тока на вершине выступа и во впадине.

С учетом условий 1), 4) будем иметь

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{MD}{\rho}\left(\frac{c_1 - c}{\delta_1} - \frac{c_2 - c}{\delta_2}\right). \tag{7}$$

Здесь c_1 и c_2 — концентрации металла у поверхности анода соответственно на вершине выступа и во впадине. В общем случае $c_1 \neq c_2$, так

* В настоящей работе излагаются расчеты, опубликованные ранее в ДАН СССР с рядом значительных уточнений и изменений [4].

как различие в кривизнах отдельных участков микропрофиля вызывает у их поверхности определенное изменение концентрации вещества.

Разберем случай, когда размеры неровностей еще достаточно велики ($H \geqslant 5$ μ, $a \geqslant 10$ μ), так что влиянием локальных изменений поверхностной энергии можно пренебречь (кривизна рассматриваемых участков еще достаточно мала). В этом случае $c_1 \approx c_2 \approx c$, откуда

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{MD}{\rho}(c - c_0)\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right) = \frac{i_0\delta_0 M}{\rho nF}\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right), \tag{8}$$

где $i_0 = nFD(c - c_0)/\delta_0$ (i_0 и δ_0 — средние значения плотности тока к аноду и толщины диффузионного слоя). С учетом условия 3) для сред-

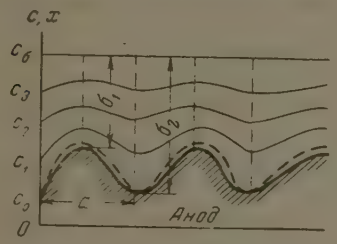


Рис. 1. Схема изменения концентрации вдоль микропрофиля

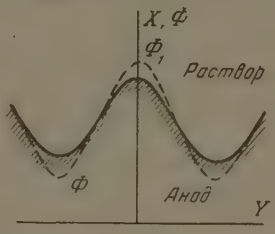


Рис. 2. Схема изменения потенциала вдоль микропрофиля

ней эффективной толщины приэлектродного слоя δ_0 получим

$$\delta_0 = \delta_1 + \frac{H}{2l}\int_0^l Y\,dy = \delta_1 + H\mu, \tag{9}$$

где $0 < \mu < 1$ и не зависит ни от H, ни от t. Так как $\delta_2 = \delta_1 + H$, то с учетом (9) имеем

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{\delta_0 i_0 M}{\rho nF}\left[\frac{1}{\delta_0 - H\mu} - \frac{1}{\delta_0 - H(1-\mu)}\right], \tag{10}$$

что после интегрирования дает

$$\tau = \frac{\rho nF}{Mi_0\delta_0}\left[\delta_0^2 \ln\frac{H_0}{H_\tau} - \delta_0(1 - 2\mu)(H_0 - H_\tau) - \mu(\mu - 1)(H_0^2 - H_\tau)\right] \tag{11}$$

или, опуская величины высшей малости:

$$\tau = \frac{\rho nF\delta_0}{Mi_0}\ln\frac{H_0}{H_\tau}. \tag{12}$$

При

$$H_\tau = 1\%\,H_0 \qquad \tau_{99\%} = 4{,}6\,\frac{\rho nF\delta_0}{Mi_0}. \tag{13}$$

Это уравнение описывает процесс сглаживания по поляризационному механизму.

Рассмотрим другой случай. По мере уменьшения размеров неровностей ($H < 1$μ, $a \leqslant 1$μ) начинает все более сказываться влияние локальной кривизны микропрофиля на вероятность перехода атома в ионное состояние. Известно, что разница в химических потенциалах между двумя поверхностями различной кривизны может быть выражена уравнением:

$$\Phi_1 - \Phi_0 = \frac{\gamma M}{\rho}(K_1 + K_2), \tag{14}$$

где Φ_0 и Φ_1 — соответственно потенциалы плоской поверхности и поверхности с кривизной, отличной от нуля, γ — поверхностное натяжение на границе металл — раствор, K_1 и K_2 — главные кривизны точки поверхности с потенциалом Φ_1.

В разбираемом случае штрихи механической обработки в первом приближении можно принять параллельными друг другу. Таким образом вдоль штриха имеем $K_1 = 0$, вдоль профиля —

$$K_2 = \frac{H_y''}{[1 + (H_y'')^2]^{3/2}}. \tag{15}$$

Если профиль микрорельефа может быть представлен функцией типа (4) [условие 3], последняя допускает разложение в ряд по косинусам

$$H_y = \frac{H}{2} Y = \frac{H}{2}\left(\frac{A_0}{2} + \sum A_k \cos\frac{2k\pi}{a} y\right), \tag{16}$$

где A — коэффициенты разложения, $a/2$ — период, a — основание выступа.

Для простейшего случая косинусоидального микропрофиля изменение химического потенциала вдоль него имеет характер, описываемый уравнением:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \frac{\gamma M}{\rho} \cdot \frac{2H\frac{\pi^2}{a^2}\cos\frac{2\pi}{a} y}{\left(1 + 2H^2\frac{\pi^2}{a^2}\sin^2\frac{2\pi}{a} y\right)^{3/2}} \tag{14a}$$

(см. рис. 2).

Из рис. 2 и равенства (14а) видно, что наибольшее анодное значение потенциала имеет вершина выступа, наименьшее — впадина. При $H_y = H_0/2$ потенциал принимает значение, среднее по аноду.

Следует ожидать, что в вершине выступа (аналогично во впадине) Y имеет первую и вторую производную. При этом ясно, что

$$Y' = 0, \tag{17}$$

$$Y'' = 4\frac{\pi^2}{a^2}\sum A_{k-1}(k-1)^2 = 4\frac{\pi^2}{a^2}\beta, \tag{18}$$

где $\beta = \sum A_{k-1}(k-1)^2$ — числовая величина. С учетом (16), (17), (18) и (15) имеем

$$K_1 = \frac{2\pi^2 H}{a^2}\beta, \tag{19}$$

что после подстановки в (14) дает

$$\Phi_1 - \Phi_0 = \frac{2\pi^2 H\beta}{a^2} \cdot \frac{\gamma M}{\rho}. \tag{20}$$

Разность электрохимических потенциалов между выступом и впадиной, очевидно, будет равна

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{4\pi^2\gamma M}{\rho n F}\frac{H}{a^2}\beta. \tag{21}$$

Так как в данном случае неровности очень малы ($H < 1$ μ), можно положить $\delta_1 \approx \delta_2 \approx \delta_0$, откуда (7) перепишется следующим образом

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{MD}{\beta\delta_0}(c_1 - c_2). \tag{22}$$

Для электродных потенциалов выступов и впадин можно написать

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_1'}{c'}, \qquad \varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_2'}{c'}, \tag{23}$$

где φ_0 — средний потенциал анода; c_1', c_2' и c' — соответственно, концентрации диссоциированной части продуктов растворения на выступе, во впадине и средняя на аноде. Так как продукты анодного растворения в случае электрополировки, например, меди в H_3PO_4, диссоциированы в очень малой степени, то, пользуясь законом разведения с учетом основной ступени диссоциации, будем иметь

$$c' \approx \sqrt{K'c}, \quad c_1 \approx \sqrt{K'c_1}, \quad c_2 \approx \sqrt{K'c_2},$$

что после подстановки в (23) дает

$$\varphi_1 - \varphi_0 = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{c_1}{c}, \qquad \varphi_2 - \varphi_0 = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{c_2}{c}. \tag{24}$$

Потенцируя (24) и подставляя значения c_1 и c_2 в (22), получим

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{MDc}{\rho\delta_0}\left[\exp\frac{2nF}{RT}(\varphi_1 - \varphi_0) - \exp\frac{2nF}{RT}(\varphi_2 - \varphi_0)\right]. \tag{25}$$

Так как $\varphi_1 - \varphi_0$ и $\varphi_2 - \varphi_0$ очень малы, то, разлагая экспоненты в (25) в ряд, найдем

$$-\frac{dH}{dt} \approx \frac{2MDcnF}{\rho RT\delta_0}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{2Mi_0}{\rho RT}\Delta\varphi. \tag{26}$$

Подставляя в (26) значение $\Delta\varphi$ из (21) и интегрируя, получим

$$\tau' = \frac{\rho^2 RTnFa^2\beta}{8\pi^2\gamma M^2 i_0} \ln \frac{H_0}{H_\tau}. \tag{27}$$

Откуда видно, что сглаживание очень мелких неровностей в значительно большей степени зависит от размеров основания выступа a, чем от его высоты H.

При удалении неровности на 99% выражение (27) можно представить следующим образом:

$$\tau'_{99\%} = 0{,}575\,\frac{\rho^2 RTnFa^2\beta}{\pi^2\gamma M^2 i_0}. \tag{28}$$

Выражение (28) является уравнением сглаживания поверхности при электрополировке под влиянием локальной кривизны профиля микрорельефа.

Подставим в уравнения (12), (13), (21) и (28) значения постоянных, например, для меди. Все входящие в эти выражения величины могут быть найдены без труда. Исключение представляет величина поверхностного натяжения. Вследствие больших экспериментальных трудностей при ее определении данных по величине γ для твердых металлов почти нет. Однако, исходя из теоретических представлений и из известных величин поверхностного натяжения, например, для платины ($\gamma \approx 3000$ *дин/см*^{2}), можно полагать, что для твердых металлов размеры γ должны быть такого же порядка, как и для расплавленных при температурах, близких к затвердеванию [5]. Для меди $\gamma = 1{,}8 \cdot 10^3$ *дин/см*^{2} [6] $M = 642$, $\rho = 8{,}5$ *г/см*^{3}. Для случая поляризационного механизма имеем

$$\tau = 10^2 \frac{\delta_0}{i_0} \ln \frac{H_0}{H_\tau} \text{ мин.} \tag{12a}$$

$$\tau_{99\%} = 2 \cdot 10^2 \frac{\delta_0}{i_0} \text{ мин.} \tag{13a}$$

Для сглаживания под влиянием местной кривизны микропрофиля

$$\Delta\varphi = 8{,}8 \cdot 10^{-8}\beta \frac{H_0}{a^2} \text{ вольт,} \tag{21a}$$

$$\tau'_{99\%} = 4{,}3 \cdot 10^7 \beta \frac{a^2}{i_0} \text{ мин.} \tag{28a}$$

Анализ уравнений (12а) и (13а) показывает, что сглаживание по поляризационному механизму протекает медленно. Так, при плотности тока полировки $i = 0{,}05\ A/см^2$ ($\delta \approx 10^{-2}$ *см*) сглаживание микропрофиля на 99% при больших значениях H и a осуществиться за время

$$\tau'_{99\%} \approx \frac{2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 400 \text{ мин.}$$

Роль кривизны при сглаживании больших неровностей вообще исчезающе мала; так, из уравнения (28а) следует, что при $a \approx 10^{-3}$ *см*, $i \approx 0{,}05\ A/см^2$, $\beta = 1$ (профиль косинусоида),

$$\tau'_{99\%} \approx 4 \cdot 10^6 \text{ мин.}$$

Как видно из равенства (21а), разность потенциалов между выступом и впадиной микропрофиля за счет влияния кривизны на вероятность перехода атомов металла в ионное состояние принимает ощутимые значения лишь при $a \approx 10^{-4}$ *см* и $H/a \geqslant 1$; так, при $H \approx a \approx 10^{-4}$ *см* $\Delta\varphi \approx 1$ mV. Однако и в этом случае время 99% сглаживания еще сравнительно велико, около 2 час. Быстро протекает сглаживание неровностей с $a \leqslant 10^{-5}$ *см*.

Следует отметить, что, как видно из уравнения (12), сглаживание по поляризационному механизму протекает при любых размерах неровностей; следовательно, и при очень малых. Однако, учитывая, что сглаживание под влиянием локальной кривизны протекает в этих условиях значительно быстрее, влияние первого здесь можно не учитывать.

Бесусловно, существует область, где влияние обоих факторов сказывается примерно одинаково. Эта область, как показывают расчеты, лежит при H порядка $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ *см* и $\frac{H}{a}$ порядка единицы.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен количественный расчет сглаживания при электрохимической полировке.
2. Показано, что поляризационный механизм сглаживания имеет место при сравнительно больших размерах неровностей.
3. Влияние локальной кривизны микропрофиля сказывается при весьма малых размерах неровностей, $H \approx 10^{-4}$ *см* и $H/a \geqslant 1$.

Днепропетровский государственный университет им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступила 15. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ш. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, Машгиз, М., 1947; Л. Я. Папилов, Электрополировка металла, Машгиз, М.—Л., 1947.
2. U. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 652, 1936.
3. С. И. Кричмар и В. П. Галушко, Журн. физ. химии, **30**, 337, 1956.
4. С. И. Кричмар, ДАН, **100**, 481, 1955; С. И. Кричмар, ДАН, **101**, 297, 1955.
5. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ГИТТЛ, М., 1950.
6. Справочник металлурга по цветным металлам, т. I, Металлургиздат, М., 1940.

CALCULATION OF SMOOTHENING IN THE ELECTROCHEMICAL POLISHING OF METALS

S. I. Krichmar (Dnepropetrovsk)

Summary

With copper as example the qualitative and quantitative aspects have been considered of the smoothening process in the electrochemical polishing of metals. The smoothening of large roughnesses (from some microns and higher) is considered from the point of view of polarization phenomena. In this case the equation for the smoothening process has the form:

$$\tau = \frac{\rho n F \delta_0}{M i_0} \ln \frac{H_0}{H_\tau}$$

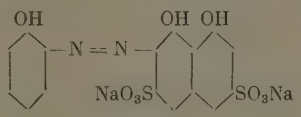
The smoothening of irregularities less than a micron takes place mainly at the expense of the local curvature of the microprofile and obeys the equation.

$$\tau'_{99\%} = 0.575 \frac{\rho^2 R T n F \beta a^2}{\pi^2 \gamma M^2 i_0}$$

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,8-ДИОКСИ-2-(2′-ОКСИАЗОБЕНЗОЛ)-3,6-НАФТАЛИНДИСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С ИОНАМИ МАГНИЯ

В. Н. Толмачев и Г. Г. Ломакина

1,8-Диокси-2-(2′-оксиазобензол)-3,6-нафталиндисульфонат натрия (так называемый кислотный хромтемно-синий) применяется в качестве металлоиндикатора в комплексометрии [1]. В предыдущей статье нами были приведены результаты исследования констант диссоциации этого азокрасителя [2]:



(I)

По трем оксигруппам они оказались равными $K_1 = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 5{,}3 \cdot 10^{-10}$ и $K_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-13}$.

Краситель взаимодействует с ионами магния, кальция, цинка, меди и других металлов. Состав, прочность и оптические характеристики соответствующих соединений до сих пор не были изучены. Для аналогичного азокрасителя — эриохромчерного Т — в различных работах приводятся разные формулы комплексов с ионами магния, например MgR, MgR_2 и даже MgR_3 [3—5]. Однако эти данные нельзя считать надежными, поскольку они не подкреплены подробным исследованием равновесий. Поэтому сделать какие-либо предположения относительно соединений, образуемых кислотным хромтемно-синим, по аналогии с эриохромчерным Т, не представляется возможным.

В данном сообщении приведены результаты исследования состава, константы нестойкости и оптических свойств комплекса магния с кислотным хромтемно синим.

Подготовка к работе этого вещества описана в предыдущей статье [2]. Для приготовления растворов, содержащих ионы магния, был использован металлический магний, растворенный в соляной кислоте. Концентрация определялась по навеске. В работе был использован аммиачный буфер. Хлорид аммония был дважды перекристаллизован, раствор аммиака получен насыщением воды газообразным аммиаком. Все растворы готовились на бидестиллате.

Кривые поглощения растворов с постоянной концентрацией красителя и переменной концентрацией магния приведены на рис. 1 и 2. В обоих случаях (pH = 9 и 11) кривая поглощения раствора, содержащего избыток ионов магния, имеет одну и ту же форму.

Прежде чем приступить к исследованию состава образующихся комплексов, была проверена устойчивость оптической плотности растворов во времени. Опыты показали, что при соотношении концентраций $c_{Mg}:c_{кр} = 1:2$ оптическая плотность растворов достигает постоянного значения через 30 мин. и далее не изменяется на протяжении более часа.

Определение состава комплексов производилось по методу И. И. Остромысленского [6]. Концентрации исходных растворов были эквимолярными и равными $1 \cdot 10^{-3}$ *M*. Измерения оптической плотности произво-

дились при $\lambda = 510$ и 600 mμ. Опыты проводились при различных pH. На рис. 3 приведены полученные кривые. В качестве ординат отложены разности между измеренными оптическими плотностями растворов различного состава и оптическими плотностями чистых растворов красителя с концентрациями, соответствующими данному составу. Как видно из рисунка, при pH>10 отношение объемов $V_{Mg} : V_{кр} = 1 : 2$, что соответствует составу комплекса MgR_2. При меньших значениях pH наблюдается плохо выраженный максимум у соотношения объемов, 1:1.

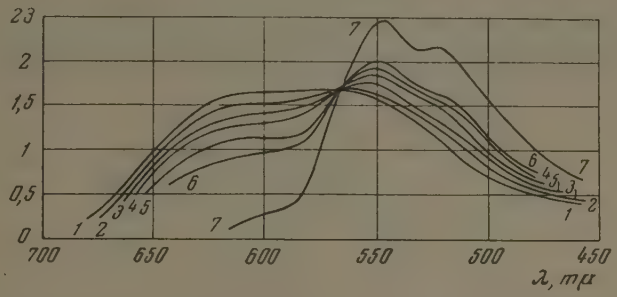


Рис. 1. Кривые поглощения растворов при pH = 9,0, содержащих постоянную концентрацию красителя ($5 \cdot 10^{-5}$ *M*) и переменные концентрации магния: *1*—0; *2*—$5 \cdot 10^{-6}$ *M*; *3* — $1 \cdot 10^{-5}$ *M*; *4* — $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M*; *5* — $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ *M*; *6* — $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M*; *7* — избыток магния

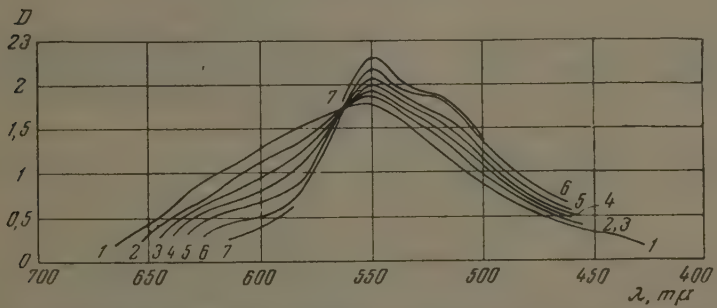


Рис. 2. Кривые поглощения растворов при pH = 11,2 (состав растворов см. рис. 1)

Проведенные опыты дают возможность предположить, что в исследуемых растворах мы имеем дело практически только с комплексом MgR_2. Об этом свидетельствует также тот факт, что кривые поглощения растворов, содержащих постоянную концентрацию красителя, при pH = 11,2 приобретают предельную форму в тот момент, когда отношение концентраций $c_{Mg} : c_{кр} = 1:2$ (см. рис. 2). Та же картина наблюдалась нами и при pH = 10.

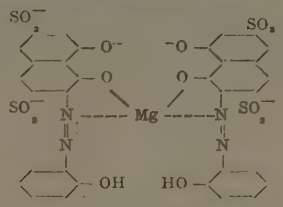
Наличие на кривых поглощения (рис. 1 и 2) при $\lambda = 550$ mμ одной общей точки пересечения говорит о том, что в данной серии опытов мы имеем дело практически только с одним равновесием, определяющим изменения кривых поглощения, а именно:

$$Mg^{2+} + 2R \rightleftarrows MgR_2, \qquad (1)$$

где R — один из анионов, образующихся при диссоциации красителя. Как видно из уравнения (1), при связывании одного грамм-иона R обра-

зуется вдвое меньшее количество грамм-ионов MgR_2. Поэтому постоянство оптической плотности при $\lambda = 550$ mμ объясняется тем, что здесь $\varepsilon_R = 0{,}5\,\varepsilon_{MgR_2}$.

Для выяснения вопроса о том, какой из ионов красителя участвует в образовании комплекса, были измерены оптические плотности растворов при различных значениях pH, причем начальные концентрации красителя и ионов магния были постоянными и равными $c_{кр} = 2c_{Mg} = 2\cdot10^{-4}$ *моль/л*. Опыты показали, что оптическая плотность проходит через максимум в области pH = 11. Ранее было показано [2], что при таких значениях pH в растворах красителя присутствуют практически только ионы $Кр^{4-}$. Если считать, как мы предполагали в первом сообщении, что вначале диссоциируют обе оксигруппы в нафталиновой составляющей, то структурную формулу комплекса MgR_2 можно изобразить следующим образом



Коэффициенты молярного погашения ε_{MgR_2} этого комплексного иона были определены по методу насыщения. В первой серии, при pH = 9,25, были измерены D_λ растворов с концентрациями $c_{кр} = 7{,}5\cdot10^{-5}$ и $c_{Mg} = 6{,}25\cdot10^{-4}$ *моль/л*, т. е. содержащими десятикратный избыток ионов магния. Коэффициенты молярного погащения рассчитывались по формуле

$$\varepsilon'_{MgR_2} = \frac{D_\lambda}{c_{кр}l}, \qquad (2)$$

где $c_{кр}$ — начальная концентрация красителя. Результаты расчетов в виде графика ε' приведены на рис. 4.

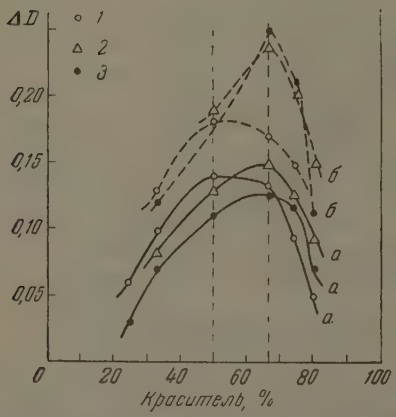


Рис. 3. Определение состава комплекса *а* — $\lambda = 520$ mμ, *б* — $\lambda = 600$ mμ. *1* — pH = =9,0; *2* — pH = 11,2; *3* — pH = 12,7. Вертикальный пунктир у 50% соответствует $V_{мд} : V_{кр} = 1:1$, другой — $V_{мд} : V_{кр} = 1:2$

Во второй серии, при pH = 10,78, были измерены D_λ растворов с концентрациями $c_{Mg} = 1\cdot10^{-5}$ и $c_{кр} = 1\cdot10^{-4}$ *моль/л*. Затем были измерены оптические плотности чистых растворов красителя $D_{кр}$ с соответствующей концентрацией при том же pH. Разность $\Delta D = D_\lambda - D_{кр}$ использована для расчетов ε_{MgR_2} по формуле (2), где в знаменателе теперь стоит c_{Mg}. Полученные данные ε приведены на рис. 4. Как видно из графиков, в обоих случаях получились одинаковые по форме кривые, причем $\varepsilon' = 0{,}5\,\varepsilon$. Это говорит, во-первых, о том, что и в избытке ионов магния и в избытке красителя образуется один и тот же комплекс. Во-вторых, из соотношения $\varepsilon' = 0{,}5\,\varepsilon$ следует [7], что формула комплекса должна быть MgR_2. Как видно из рис. 4, при $\lambda = 550$ mμ (точка пересечения кривых рис. 1 и 2) $\varepsilon_{MgR_2} \sim 30\,000$. В этой точке, следовательно, $\varepsilon_R = 0{,}5\,\varepsilon_{MgR_2} = 15\,000$. Такой коэффициент молярного погашения при $\lambda = 550$ mμ

имеют ионы Kp^{4-} [2]. Это лишний раз подтверждает участие в образовании комплекса MgR_2 ионов Kp^{4-}.

Дальнейшие опыты были поставлены для определения константы образования комплекса MgR_2. Для этого были измерены оптические плотности двух серий растворов при $\lambda = 510$ и 600 mμ с переменными концентрациями ионов магния и красителя, но такими, чтобы сохранилось соотношение $c_{Kp} = 2c_{Mg}$. Во всех растворах pH, равное 11,5, создавалось аммиачным буфером.

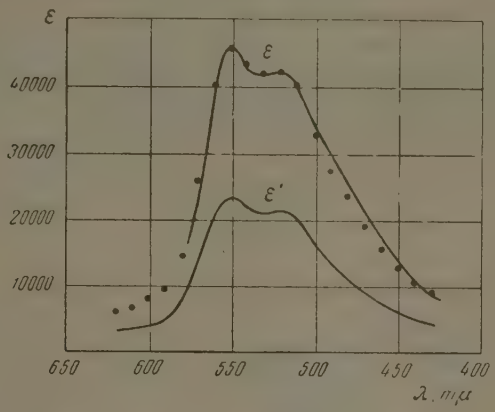


Рис. 4. Кривые поглощения комплекса

Предварительные расчеты показали, что в наших условиях можно пренебречь образованием аммиачных комплексов магния, однако необходимо учесть равновесие:

$$MgOH^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-, \tag{3}$$

для которого $K_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$. Расчет показывает, что при pH = 11 и $c_{Mg} = 10^{-4}$ *моль-л* магний на 30% гидролизован до ионов $MgOH^+$.

При pH = 11,5 следует также учесть равновесие:

$$Kp^{4-} \rightleftarrows Kp^{5-} + H^+, \tag{4}$$

для которого нами была найдена константа $K_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-13}$ (см. [2] рис. 4).

Наконец, напишем интересующее нас равновесие

$$Mg\,Kp_2^{6-} \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\,Kp^{4-}, \tag{4'}$$

константу K_1 которого следует определить.

Измеренная оптическая плотность

$$D_\lambda = [Kp^{4-}]\,\varepsilon_4 + [Kp^{5-}]\,\varepsilon_5 + [MgR_2]\,\varepsilon, \tag{5}$$

где ε — коэффициент молярного погашения комплекса, найденный ранее по методу насыщения, ε_4 и ε_5 приведены в работе [2]. Неизвестные обозначим следующим образом:

$$[MgR_2] = x,\ [Mg^{2+}] = y,\ [MgOH^+] = u,\ [Kp^{4-}] = t,\ [Kp^{5-}] = z.$$

Неизвестна также K_1. Используя уравнения (2) — (5), а также закон сохранения массы, можно написать шесть уравнений с шестью неизвестными

$$yK_w = hK_2u; \tag{6}$$

$$hz = K_3t; \tag{7}$$

$$yt^2 = K_1x; \tag{8}$$

$$D = t\varepsilon_4 + z\varepsilon_5 + x\varepsilon; \quad (9)$$

$$c_{Mg} = y + u + x; \quad (10)$$

$$c_{кр} = 2c_{Mg} = t + z + 2x. \quad (11)$$

Решение этой системы уравнений при помощи рациональных приемов, разработанных Н. П. Комарем [8], дает для константы равновесия (4) выражение

$$K_1 = \frac{4h^3K_2\beta(c\varepsilon - D)^3}{\alpha(\beta\varepsilon - \delta)^2(D\beta - \delta c)}, \quad (12)$$

где D — измеренная оптическая плотность (отнесенная к $l = 1$ *см*) раствора с концентрацией магния $c_{Mg} = c$, $h = [H^+]$, $K_w = 10^{-14}$, $\alpha = hK_2 + K^w$, $\beta = h + K_3$, $\delta = 2h\varepsilon_4 + 2K_3\varepsilon_5$. Из уравнений (6) — (11) можно получить также формулы для расчета равновесных концентраций:

$$x = \frac{D\beta - \delta c}{\beta\varepsilon - \delta}; \quad (13)$$

$$y = \frac{hK_2}{\alpha}(c - x); \quad (14)$$

$$u = \frac{K_w}{\alpha}(c - x); \quad (15)$$

$$t = \frac{2h}{\beta}(c - x); \quad (16)$$

$$z = \frac{2K_3}{\beta}(c - x). \quad (17)$$

На основании опытных данных по формуле (12) были рассчитаны K_1, а по формулам (13)—(17)—неизвестные равновесные концентрации. Результаты расчетов приведены в таблице. В расчетах использованы ранее най-

Результаты расчета равновесных концентраций и константы равновесия K_1, по данным опытов при $\lambda = 510$ mμ

($\varepsilon_{MgR_2} = 42\,000$, $\varepsilon_4 = 10\,500$, $\varepsilon_5 = 13\,920$) и $\lambda = 600$ mμ
($\varepsilon_{MgR_2} = 9000$, $\varepsilon_4 = 8030$, $\varepsilon = 15\,480$)

$c_{Mg} \cdot 10^4$	λ	D_λ	$x \cdot 10^6$	$u \cdot 10^6$	$y \cdot 10^6$	$z \cdot 10^6$	$t \cdot 10^6$	$K_1 \cdot 10^9$
3,75	510	0,639	2,66	0,82	0,67	0,33	2,64	2,1
2,50		0,441	1,66	0,46	0,38	0,19	1,49	5,1
1,25		0,222	0,84	0,23	0,18	0,09	0,73	1,1
3,75		0,635	2,50	0,85	0,69	0,34	2,65	6,4
2,50		0,442	1,67	0,45	0,37	0,19	1,47	4,8
1,25		0,223	0,85	0,22	0,18	0,09	0,71	1,0
3,75	600	0,214	2,70	0,59	0,47	0,24	1,86	5,6
2,50		0,140	1,85	0,36	0,29	0,15	1,15	1,9
1,25		0,077	0,77	0,26	0,21	0,11	0,84	1,9
3,75		0,203	2,95	0,65	0,36	0,18	1,43	2,2
2,50		0,148	1,69	0,45	0,29	0,15	1,15	4,3
1,25		0,065	1,04	0,20	0,16	0,06	0,67	1,2

$$K_1 = (3,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-9}$$

денные значения ε_4 и ε_5 [2], а также коэффициенты молярного погашения комплекса при $\lambda = 510$ и 600 mμ, $\varepsilon = 42\,000$ и 9000 соответственно, полученные в данной работе. Константа нестойкости комплекса $K_1 = (3,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-9}$.

Как мы видим, кислотный хромтемно-синий образует довольно прочный комплексный ион с ионами магния. Изученное равновесие представляет интерес с точки зрения спектрофотометрии и колориметрии.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы равновесия в водных растворах, содержащих ионы магния и кислотный хромтемно-синий.
2. Установлено, что в области pH>10 образуется комплекс MgR_2, константа нестойкости которого $K_1=3{,}1\cdot10^{-9}$. Четких доказательств образования комплекса MgR не получено.
3. Исследованы оптические свойства комплекса MgR_2 и высказано предположение о возможной структурной формуле этого соединения.

Харьковский университет
им. А. М. Горького и
Харьковский институт Советской торговли

Поступила
18. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. Т. В. Стюнкель, Е. М. Якимец, Д. А. Савиновский, Журн. анал. химии, 8, 163, 1953.
:. В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина, Журн. физ. химии, 31, 1027, 1957.
. G. Schwarzenbach, W. Biederman, Helv. Chim. Acta, 31, 678, 1948.
:. A. Harvey, J. Komarmy, G. Wyatt, Anal. Chem., 25, 498, 1953.
. A. Young, T. Sweet, Anal. Chem., 27, 418, 1955.
. И. И. Остромысленский, Ber., 44, 268, 1911.
'. В. Н. Толмачев, Тр. хим. факультета и НИИ химии Харьковск. гос. ун-та, 12, 83, 1954
3. Н. П. Комарь, Тр. хим. факультета и НИИ химии Харьковск. гос. ун-та, 12, 64, 1954.

A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN SODIUM 1,8-DIOXY-2-(2'-OXYAZOBENZENE)-3,6-NAPHTHALENE DISULFONATE AND MAGNESIUM IONS

V. N. Tolmachev and *G. G. Lomakina* (*Kharkov*)

Summary

The interaction between magnesium ions and sodium 1,8-dioxy-2-(2'-oxyazobenzene)-3,6-naphthalene disulfonate has been investigated with the aid of a spectrophotometric method. At pH 10 the complex MgR_2 is formed, the instability constant of which is 3.1×10^{-9}.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Б. И. Броунштейн

В существующих приближенных методах расчета статистических сумм по колебательно-вращательным степеням свободы предполагается, что вращательное квантовое число j может принимать сколь угодно большие значения (вплоть до бесконечности). Что касается колебательного квантового числа v, то его в ряде случаев или совсем не ограничивают или ограничивают не всегда правильно. Указанное обстоятельство может привести в ряде случаев, в особенности при высоких температурах, к существенным ошибкам.

В настоящей работе получены приближенные выражения статистических сумм для двух- и многоатомных молекул в предположении, что значения j и v ограничены.

Двухатомные газы. Зависимость колебательной энергии двухатомной молекулы от квантового числа v описывается уравнением:

$$G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 \ldots \quad (1)$$

Выражение для вращательной энергии $F_v(j)$ имеет различный вид для каждого электронного состояния. Для состояния $^1\Sigma$:

$$F_v(j) = B_v j(j+1) - D_v j^2(j+1)^2 + F_v j^3(j+1)^3 \ldots \quad (2)$$

Статистическая сумма по внутренним степеням свободы

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{v=0}^{v_m}\sum_{j=0}^{j_m}(2j+1)\, e^{-\frac{hc}{kT}G_0(v)}\, e^{-\frac{hc}{kT}F_v(j)} \quad (3)$$

где $G_0(v)$ — колебательная энергия за вычетом энергии при $v=0$ и v_m и j_m — максимальные значения v и j.

Величины v_m и j_m могут быть приближенно определены из уравнения:

$$G_0(v) + F_v(j) \leqslant D_0 \quad (4)$$

где D_0 — энергия диссоциации молекулы.

Здесь каждому значению v соответствует свое значение j_m.

Уравнение (4) выполняется тем точнее, чем больше v [1]. Как показали Вулли, Скотт и Брикведде [2], результаты расчета термодинамических функций H_2 методом непосредственного суммирования при условии выполнения неравенства (4) хорошо совпадают с результатами более точных расчетов вплоть до температур 5000° К.

Для приближенного вычисления $Q_{\text{вн}}$ воспользуемся формулой Эйлера

$$\sum_{x=n}^{m} f(x) = \int_n^m f(x)\,dx + \frac{1}{2}[f(n)+f(m)] + \frac{1}{12}[\Delta'_{m-1} - \Delta'_n] +$$
$$+ \frac{1}{24}[\Delta''_{m-2} - \Delta''_n] + \cdots = I + \Delta_1 + \Delta_2 + \ldots, \quad (5)$$

где x принимает значения натурального ряда чисел и разности Δ', Δ'', определяются соотношением:

$$\Delta'_R = f(R+1) - f(R); \quad \Delta''_R = \Delta'_{R+1} - \Delta'_R \quad \text{и т. д.}$$

Применим формулу Эйлера для вычисления статистической суммы по вращательным степеням свободы:

$$Q_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1)\, e^{-\frac{hc}{kT} F_v(j)}.$$

Введя обозначения:

$$q_v = \frac{kT}{hcB_v}; \quad \delta_v = \frac{hcD_v}{kT}; \quad \varphi_v = \frac{hcF_v}{kT}; \quad y = j(j+1)\frac{1}{q_v} \ldots \tag{6}$$

и разлагая $e^{\frac{hc}{kT}[D_v j^2 (j+1)^2 - F_v j^3 (j+1)^3]}$ в ряд Маклорена, получим:

$$I_v = \int_0^{j_m} (2j+1)\, e^{-\frac{hc}{kT} F_v(j)}\, dj = q_v \int_0^{y_m} e^{-y} (1 + \delta_v q_v^2 y^2 +$$
$$+ \frac{1}{2}\delta_v^2 q_v^4 y^4 + \ldots + \frac{1}{n!}\delta_v^n q_v^{2n} y^{2n}) \Big(1 - \varphi_v q_v^3 y^3 + \frac{1}{2}\varphi_v^2 q_v^6 y^6 - \ldots$$
$$\ldots + \frac{(-1)^m}{m!}\varphi_v^m q_v^{3m} y^{3m}\Big) dy. \tag{7}$$

Применив формулу:

$$\int y^n e^{-y}\, dy = -e^{-y} \sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{(n-i)!} y^{n-i},$$

преобразуем выражение (7) к виду:

$$I_v = q_v \{(1 - e^{-y_m}) + \delta_v q_v^2 [2 - e^{-y_m}(y_m^2 + 2y_m + 2)] +$$
$$+ \frac{1}{2}\delta_v^2 q_v^4 [24 - e^{-y_m}(y_m^4 + 4y_m^3 + 12y_m^2 + 24y_m + 24)] -$$
$$- \varphi_v q_v^3 [6 - e^{-y_m}(y_m^3 + 3y_m^2 + 6y_m + 6)] -$$
$$- \delta_v \varphi_v q_v^5 [120 - e^{-y_m}(y_m^5 + 5y_m^4 + 20y_m^3 + 60y_m^2 + 120y_m + 120)] + \ldots$$
$$+ \frac{(-1)^m}{n!m!}\delta_v^n \varphi_v^m q_v^{2n+3m} \Big[(2n+3m)! - e^{-y_m} \sum_{i=0}^{2n+3m} \frac{(2n+3m)!}{(2n+3m-i)!} y_m^{2n+3m-i}\Big]\Big\}. \tag{8}$$

Произведя перегруппировку членов, преобразуем выражение (8) к виду

$$I_v = q_v \Big[a_v - e^{-\frac{hc}{kT} F_v(y_m)} - A(y_m)\Big], \tag{9}$$

где

$$a_v = 1 + 2\delta_v q_v^2 + 12\delta_v^2 q_v^4 - 6\varphi_v q_v^3 - 120\delta_v \varphi_v q_v^5 + \cdots$$
$$\cdots + \frac{(-1)^m}{n!m!}(2n+3m)!\, \delta_v^n \varphi_v^m q_v^{2n+3m}, \tag{10}$$

$$e^{-\frac{hc}{kT} F_v(y_m)} = e^{-y_m}\Big(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{n!}\delta_v^n q_v^{2n} y_m^{2n}\Big) \times$$
$$\times \Big(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots + \frac{(-1)^m}{m!}\varphi_v^m q_v^{3m} y_m^{3m}\Big), \tag{11}$$

$$A(y_m) = e^{-y_m}\Big[\delta_v q_v^2 (2y_m + 2) + \frac{1}{2}\delta_v^2 q_v^4 (4y_m^3 + 12y_m^2 + 24y_m + 24) -$$
$$-\varphi_v q_v^3 (3y_m^2 + 6y_m + 6) - \delta_v \varphi_v q_v^5 (5y_m^4 + 20y_m^3 + 60y_m^2 + 120y_m + 120) + \ldots$$
$$\ldots + \frac{(-1)^m}{n!m!}\delta_v^n \varphi_v^m q_v^{2n+3m} \sum_{i=1}^{2n+3m} \frac{(2n+3m)!}{(2n+3m-i)!} y_m^{2n+3m-i}\Big] \ldots \tag{12}$$

Пренебрегая в формуле (9) величиной $A(y_m)$ по сравнению с a_v и $e^{-\frac{hc}{kT}F_v(y_m)}$ и учитывая дополнительные члены в формуле Эйлера, а также условие (4), окончательно получим

$$Q_{\text{вр}\,v} = Q^{\infty}_{\text{вр}\,v} - q_v e^{-\frac{hc}{kT}[D_0 - G_0(v)]}, \tag{13}$$

где

$$Q^{\infty}_{\text{вр}\,v} = \lim_{j_m \to \infty} Q_{\text{вр}\,v} = q_v\Big(1 + \frac{1}{3q_v} + d_v + 3d_v^2 - f_v - 10\,d_v f_v + \ldots$$
$$\ldots + (-1)^m \frac{(2n+3m)!}{2^n 6^m\, n!\, m!} d_v^n f_v^m\Big). \tag{14}$$

В формуле (14) приняты следующие обозначения:

$$d_v = 2\delta_v q_v^2 = \frac{2D_v}{B_v} q_v;\ f_v = 6\varphi_v q_v^3 = \frac{6F_v}{B_v} q_v^2. \tag{15}$$

Формула (14), без общего члена, была получена ранее Джиоком и Оверстритом [3]. В случае, если в выражении для вращательной энергии (2) учитываются члены до $P_{kv} j^k (j+1)^k$ включительно, где $P_{2v} = D_v$; $P_{3v} = F_v$ и т. д., то формулу (13) можно обобщить, введя в выражение, стоящее в скобках уравнения (14), общий член

$$(-1)^{\sum_{l=1}^{a} n_{2l+1}} \frac{\Big(\sum_{i=2}^{k} i n_i\Big)!}{\prod_{i=2}^{k} n_i!} \prod_{i=2}^{k} (\psi_{iv} q_v^i)^{n_i}. \tag{16}$$

Здесь

$\psi_{iv} = \frac{hc}{kT} P_{iv}$, $n_i = 0, 1, 2, \ldots$; $a = \frac{k-1}{2}$, при k нечетном; $a = \frac{k-2}{2}$ при k четном.

Используя полученное приближенное выражение (13) для $Q_{\text{вр}\,v}$, окончательно получим

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{v=0}^{v_m} e^{-\frac{hc}{kT}G_0(v)} Q_{\text{вр}\,v} = Q^{\infty}_{\text{вн}}\Big[1 - \frac{1}{Q^{\infty}_{\text{вн}}} e^{-\frac{hc}{kT}D_0} \sum_{v=0}^{v_m} q_v\Big], \tag{18}$$

где

$$Q^{\infty}_{\text{вн}} = \sum_{v=0}^{v_m} e^{-\frac{hc}{kT}G_0(v)} Q^{\infty}_{\text{вр}\,v}, \tag{19}$$

и v_m определяется из условия:

$$G_0(v_m) = D_0. \tag{20}$$

При $v = v_m F(y_m) = 0$, $y_m = 0$ и

$$A(y_m) = 2\delta_{v_m} q_{v_m}^2 + 12\delta_{v_m}^2 q_{v_m}^4 - \cdots$$

Следовательно, погрешность, допущенная нами при выводе формулы (18), по порядку величин равна

$$\Delta Q_{\text{вн}} = A(0)\, e^{-\frac{hc}{kT} D_0}. \tag{21}$$

Формулы (13) — (18) были выведены для электронного состояния $^1\Sigma$ и для несимметричных молекул. Для любого другого состояния статистическую сумму по колебательным и вращательным степеням свободы можно считать равной, при высоких температурах, произведению $pQ_{\text{вн}}$, где p — статистический вес данного электронного состояния и $Q_{\text{вн}}$ — статистическая сумма, рассчитанная для $^1\Sigma$ состояния. Поэтому в общем случае термодинамический потенциал $\Phi^*_{\text{вн}} = -\frac{\Phi^0_{\text{вн}} - E^0_0}{T}$ и энтропия $S^0_{\text{вн}}$ вычисляются по формулам:

$$\left.\begin{aligned} \Phi^*_{\text{вн}} &= \Phi^\infty_{\text{вн}} + R\ln(1-a), \\ S^0_{\text{вн}} &= S^\infty_{\text{вн}} + Rb, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Phi^\infty_{\text{вн}} &= R\ln Q^\infty_{\text{вн}} + R\ln\frac{p}{\sigma}, \\ S^\infty_{\text{вн}} &= \Phi^\infty_{\text{вн}} + T\frac{d\ln Q^\infty_{\text{вн}}}{dT}, \\ a &= e^{-\frac{hc}{kT} D_0}\,\frac{\sum\limits_{v=0}^{v_m} q_v}{Q^\infty_{\text{вн}}}, \\ b &= \ln(1-a) + \frac{a}{1-a}\left(T\frac{d\ln Q^\infty_{\text{вн}}}{dT} - 1 - \frac{hc}{kT} D_0\right), \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

σ — число симметрии молекулы. $Q^\infty_{\text{вн}}$, $T\frac{dQ_{\text{вн}}}{dT}$ и $\sum\limits_{v=0}^{v_m} q_v$ вычисляются при помощи непосредственного суммирования по колебательному квантовому числу v. Для менее точных расчетов $\Phi^\infty_{\text{вн}} - R\ln\frac{p}{\sigma}$ и $S^\infty_{\text{вн}} - R\ln\frac{p}{\sigma}$ могут быть рассчитаны по методу Гордона и Барнес [4] для $^1\Sigma$ электронного состояния. Оценка точности метода Гордона и Барнес приведена в нашей работе [5].

Поскольку в методе Гордона и Барнес функция q_v аппроксимируется полиномом второй степени:

$$q_v = q_0(1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2), \tag{24}$$

то сумма $\sum\limits_{v=0}^{v_m} q_v$, входящая в выражения (18) и (23), вычисляется в данном случае по формуле:

$$\sum_{v=0}^{v_m} q_v = q_0\left[1 + v_m + \beta_1\frac{v_m(1+v_m)}{2} + \beta_2\frac{v_m(1+v_m)(1+2v_m)}{6}\right], \tag{25}$$

где значение v_m находится из уравнения (20).

Если расчет термодинамических функций производится для газов, молекулы которых рассматриваются в приближении гармонического осцил-

лятора и жесткого ротора, то

$$\Phi_{\text{вн}}^{\infty} = \Phi_{\text{гарм}}^{*} + R \ln q_0 + R \ln (1 - c);$$

$$S_{\text{вн}}^{\infty} = S_{\text{гарм}}^{*} + R \ln (1 - c) + R (1 + \ln q_0) - R \frac{c}{1 - c} \frac{hc}{kT} (D_0 + \omega_e);$$

$$c = e^{-\frac{hc}{kT}(D_0 + \omega_e)}; \tag{26}$$

$$\sum_{v=0}^{v_m} q_v = q_0 \frac{D_0 + \omega_e}{\omega_e};$$

$$\Phi_{\text{гарм}}^{*} = R \ln Q_{\text{гарм}}; \quad S_{\text{гарм}}^{0} = \Phi_{\text{гарм}}^{*} + RT \frac{d \ln Q_{\text{гарм}}}{dT}; \quad Q_{\text{гарм}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc}{kT}\omega_e}}$$

— статистическая сумма для гармонического осциллятора при $v_m \to \infty$.

Многоатомные молекулы. Ввиду сложности проблемы многоатомные молекулы рассматриваются здесь в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора. Рассмотрим линейные молекулы или молекулы типа сферического волчка. Для подобных молекул выражение для вращательной энергии имеет такой же вид, как и для двухатомных $^1\Sigma$ молекул. Колебательная энергия молекул:

$$G_0 (v_1, v_2, \ldots, v_n) = \sum_{i=0}^{n} \omega_{0i} v_i. \tag{27}$$

Предположим, что максимальные значения v_i^m и j_m могут быть найдены аналогично тому, как это имеет место для двухатомных молекул из условия

$$G_0 (v_1;\ v_2;\ \ldots;\ v_n) + F(j) \leqslant E, \tag{28}$$

где E — средняя энергия связи молекулы.

Условие (28) является приближенным, пригодным лишь для оценки погрешности, допускаемой в обычных расчетах, в которых значения v_m и j_m при суммировании не ограничиваются.

Условие вида (28), но без учета ограничения вращательной энергии, применил Вулли [6].

Введем обозначения:

$$\left.\begin{aligned} &Q_i^{\infty} \text{ — статистическая сумма для } i\text{-го гармонического осциллятора при } v_i^m \to \infty; \\ &Q_{\text{вр}}^{\infty} \text{ — статистическая сумма для жесткого ротатора при } j_m \to \infty; \\ &Q_{\text{вн}}^{\infty} = \prod_{i=1}^{n} Q_i^{\infty} Q_{\text{вр}}^{\infty}; \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned} &Q_{\text{кол}}^{(k)} = \sum_{v_1, \ldots, v_k}^{v_1^m, \ldots, v_k^m} e^{-\frac{hc}{kT} \sum_{i=1}^{k} \omega_{0i} v_i}; \\ &\sum\nolimits_k = \sum_{v_1, \ldots, v_k}^{v_1^m, \ldots, v_k^m} \prod_{i=1}^{k} \delta_{v_i v_i}, \text{ где } \delta_{v_i v_i} = 1; \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

---

* Здесь $\sum_1 = \sum_{v=0}^{v_1^m} \delta_{v_1 v_1}$; $\sum_2 = \sum_{v_1=0}^{v_1^m} \delta_{v_1 v_1} \sum_{v_2=0}^{v_2^m} \delta_{v_2 v_2}$ и т. д.

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{v_1, \ldots, v_n}^{v_1^m, \ldots, v_n^m} e^{-\frac{hc}{kT}\sum_{i=0}^{n}\omega_{0i}v_i} \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1)\, e^{-\frac{hc}{kT}F(j)}. \tag{31}$$

з условия (28) следует, что предельные значения v_i^m в суммах (30) предельное значение j_m в выражении (31) определяются из уравнений:

$$\left.\begin{aligned} v_i^m &= \frac{E - \sum\limits_{e=0}^{i-1}\omega_{0e}v_e}{\omega_{0i}}, \\ F(j_m) &= E - \sum_{e=0}^{n}\omega_{0e}v_e. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Аналогично тому, как это было сделано для двухатомных молекул, ожно показать, что

$$Q_{\text{вр}} = Q_{\text{вр}}^{\infty}\left[1 - e^{-\frac{hc}{kT}\left(E - \sum\limits_{e=0}^{n}\omega_{0e}v_e\right)}\right]. \tag{33}$$

удем считать, что уравнение (33) приближенно выполняется и для олекул типа симметричного и асимметричного волчков. Подставляя выражение (33) в (31), получим

$$Q_{\text{вн}} = Q_{\text{кол}}^{(n)}Q_{\text{вр}}^{\infty} - e^{-\frac{hc}{kT}E}Q_{\text{вр}}^{\infty}\sum\nolimits_n. \tag{34}$$

алее, используя обозначения (29), (30) и уравнения (32), находим екуррентную формулу для $Q_{\text{кол}}^{(i)}$

$$Q_{\text{кол}}^{(i)} = \sum_{v_1, \ldots, v_{i-1}}^{v_1^m, \ldots, v_{i-1}^m} e^{-\frac{hc}{kT}\sum\limits_{e=0}^{i-1}\omega_{0e}v_e} \sum_{v_i=0}^{v_i^m} e^{-\frac{hc}{kT}\omega_{0i}v_i} =$$

$$= \sum_{v_1, \ldots, v_{i-1}}^{v_1^m, \ldots, v_{i-1}^m} e^{-\frac{hc}{kT}\sum\limits_{e=0}^{i-1}\omega_{0e}v_e} Q_i^{\infty}\left[1 - e^{-\frac{hc}{kT}\left(E - \sum\limits_{e=0}^{i-1}\omega_{0e}v_e + \omega_{0i}\right)}\right] =$$

$$= Q_{\text{кол}}^{(i-1)}Q_i^{\infty} - e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{0i})}Q_i^{\infty}\Sigma_{-}. \tag{35}$$

Применяя (35) последовательно для значений $i = 1, 2, \ldots$, получим бщее выражение для $Q_{\text{кол}}^{(n)}$:

$$Q_{\text{кол}}^{(n)} = \prod_{i=1}^{h} Q_i^{\infty}\left[1 - e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega 01)}\right] - \sum_{k=2}^{n}\prod_{i=k}^{n} Q_i^{\infty} e^{-\frac{hc}{kT}(D_0+\omega_{0k})}\sum\nolimits_{k-1}. \tag{36}$$

Подставляя выражение (36) в формулу (34), получаем окончательно

$$\left.\begin{aligned} &Q_{\text{вн}} = Q_{\text{вн}}^{\infty}(1 - A), \\ &\text{де} \\ &A = e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{01})} + \\ &+ \frac{Q_{\text{вр}}^{\infty}}{Q_{\text{вн}}^{\infty}}\left[\sum_{k=2}^{n}\prod_{i=k}^{n} Q_i^{\infty} e^{\frac{hc}{kT}(D_0+\omega_{0k})}\sum\nolimits_{k-1} + e^{-\frac{hc}{kT}E}\sum\nolimits_n\right], \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

откуда

$$\left.\begin{aligned} \Phi^{*}_{\text{вн}} &= \Phi^{\infty}_{\text{вн}} + R\ln(1-A), \\ S^{0}_{\text{вн}} &= S^{\infty}_{\text{вн}} + R\ln(1-A) - \frac{R}{1-A}\,T\,\frac{dA}{dT}, \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

где $\Phi^{\infty}_{\text{вн}} = R\ln Q^{\infty}_{\text{вн}}$ и $S^{\infty}_{\text{вн}} = \Phi^{\infty}_{\text{вн}} + RT\,\frac{d\ln Q^{\infty}_{\text{вн}}}{dT}$ — термодинамические функции многоатомной молекулы, вычисленные обычным способом, без ограничений при суммировании по v и j.

В заключение приведем расчетные формулы для A и $T\,\frac{dA}{dT}$ для трехатомных молекул в раскрытом виде:

в данном случае

$$\left.\begin{aligned} \sum\nolimits_1 &= \frac{E+\omega_{01}}{\omega_{01}}; \\ \sum\nolimits_2 &= \frac{(E+\omega_{01})(E+2\omega_{02})}{2\omega_{01}\omega_{02}}; \\ \sum\nolimits_3 &= \frac{(E+\omega_{01})}{2\omega_{01}\omega_{02}\omega_{03}}\Big[(E+\omega_{02})(E+2\omega_{03}) - \frac{1}{2}\,E(2E+\omega_{02}+2\omega_{03}) + \\ &\quad + \frac{1}{6}\,E(2E+\omega_{01})\Big]; \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

$$\left.\begin{aligned} A &= e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{01})} + B\,\frac{Q^{\infty}_{\text{вр}}}{Q^{\infty}_{\text{вн}}}; \\ B &= Q^{\infty}_2 Q^{\infty}_3 e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{02})}\sum\nolimits_1 + Q^{\infty}_3 e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{03})}\sum\nolimits_2 + e^{-\frac{hc}{kT}E}\sum\nolimits_3; \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

$$\left.\begin{aligned} T\,\frac{dA}{dT} &= \frac{hc}{kT}(E+\omega_{01})\,e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{01})} + \frac{Q^{\infty}_{\text{вр}}}{Q^{\infty}_{\text{вн}}}\,T\,\frac{dB}{dT} + \frac{B}{Q^{\infty}_{\text{вн}}}\,T\,\frac{dQ^{\infty}_{\text{вр}}}{dT} - \\ &\quad - B\,\frac{Q^{\infty}_{\text{вр}}}{Q^{\infty}_{\text{вн}}}\,T\,\frac{d\ln Q^{\infty}_{\text{вн}}}{dT}; \\ T\,\frac{dB}{dT} &= Q^{\infty}_3\Big\{\Big[Q^{\infty}_2\frac{hc}{kT}(E+\omega_{02})\sum\nolimits_1 + T\,\frac{dQ^{\infty}_2}{dT}\sum\nolimits_1\Big]e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{02})} + \\ &\quad + \sum\nolimits_2\frac{hc}{kT}(E+\omega_{03})\,e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{03})}\Big\} + \\ &\quad + T\,\frac{dQ^{\infty}_3}{dT}\Big[\sum\nolimits_1 Q^{\infty}_2 e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{02})} + \sum\nolimits_2 e^{-\frac{hc}{kT}(E+\omega_{03})}\Big] + \\ &\quad + \frac{hc}{kT}E\sum\nolimits_3 e^{-\frac{hc}{kT}E}. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

ВЫВОДЫ

1. Получено приближенное выражение для статистической суммы по вращательным степеням свободы j с учетом, что предельное значение j_m не равно бесконечности.

2. Получены расчетные формулы для вычисления термодинамических функций двухатомных идеальных газов, которые могут быть применены для любых, практически разумных, значений отношения hcD_0/kT (кроме случаев, когда $hcD_0 \approx kT$).

3. Получены формулы для оценки погрешностей, допускаемых при расчетах термодинамических функций многоатомных идеальных газов, рассматриваемых в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
18.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, Москва, 1949.
. H. W. Wooly, R. B. Scott a. Brickwodde, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 48, 379, 1948.
. W. F. Giauque a. R. Overstree, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932.
. A. R. Gordon a. C. Barnes, Journ. Chem. Phys., I, 297, 1933.
. Б. И. Броунштейн, Журн. физ. химии, 31, в печати, № 8, 1957.
. H. W. Wooley, Journ. Chem. Phys., 17, 347, 1949.

A METHOD FOR THE APPROXIMATE CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF IDEAL GASES AT HIGH TEMPERATURES

B. I. Brounshtein *(Leningrad)*

Summary

An approximate expression has been obtained for the statistical summation over the rotational degrees of freedom j_m on consideration that the limiting value j_m is not infinity.

Practical formulas have been derived for calculating the thermodynamical functions of ideal diatomic gases valid for all feasible values of the ratio hcD_0/kT (excepting for $hcD_0 \approx kT$).

Formulas have been derived for estimating the error in calculating the thermodynamic functions of ideal multiatomic gases on the approximate assumption of an harmonic oscillator and a rigid rotator.

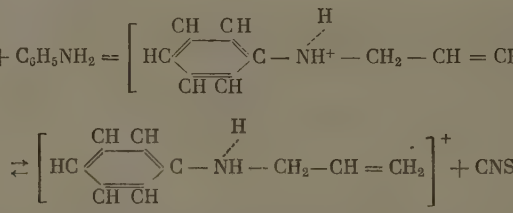
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ РОДАНИСТОВОДОРОДНОГО АЛЛИЛАНИЛИНА В МЕТИЛОВОМ И ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ И В ДИОКСАНОВОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян

Процесс электролитической диссоциации в неводных системах, имеющий большое теоретическое и практическое значение, изучен относительно мало. Из неводных систем особенно интересными являются те, которые образованы из непроводящих компонентов, в то время как их смеси хорошо проводят электрический ток.

В работе [1] мы сообщили результаты исследования механизма электролитической диссоциации соединения, образующегося в системе анилин — аллиловое горчичное масло. Компоненты этой системы, как известно, практически не проводят ток, в то время как растворы ее обнаруживают электропроводность, иногда превышающую электропроводность 0,01*N* раствора хлористого калия.

Это говорит о том, что из компонентов системы образуется новое соединение, являющееся электролитом. Как показано в [1], таким соединением является роданистоводородный аллиланилин. Одним из нас была предложена следующая схема образования и электролитической диссоциации этого соединения [1]:



Представляет интерес измерить электропроводность этого соединения в различных растворителях для вычисления степеней и константы его электролитической диссоциации. Для этой цели мы взяли метиловый и этиловый спирты, в которых хорошо растворяется указанное вещество, а также диоксановодный растворитель. Последний взят нами из тех соображений, что в нем хорошо растворимы как органические, так и неорганические соединения. Будучи почти неполярной жидкостью и имея диэлектрическую постоянную 2, 1, диоксан растворяет бензол, воду и сам растворяется в ней при любых соотношениях. Благодаря этому можно приготовить диоксановодный растворитель, обладающий желаемой диэлектрической постоянной в диапазоне от 2,1 (диоксан) до 80 (вода) [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества получены следующим образом. Роданистоводородный аллиланилин извлекался из смеси системы анилин — аллиловое горчичное масло способом, описанным в [1]. Полученный таким образом, роданистоводородный аллиланилин содержал некоторое количество аллилфенилтиомочевины, которая, как показано в [1], не является электролитом и поэтому не может мешать измерениям электропроводности растворов роданистоводородного аллиланилина. Точное содержание роданистоводородного аллиланилина в приготовленных растворах определялось калориметрическим методом по концентрации CNS^- [1].

Диоксан после четырехчасового кипячения с металлическим натрием отгонялся и многократно вымораживался. Такой препарат плавился при 11,6°С. Этиловый спирт кипятился с обратным холодильником на протяжении 5 час. с CaO, прокаленным при 800°С. В дальнейшем отогнанный спирт пятикратно обрабатывался небольшим количеством металлического натрия и отгонялся. Он имел d_4^{20} 0,7910.

Метиловый спирт, полученный таким же образом, имел d_4^{20} 0,7930.

Для измерения электропроводности применялся сосуд цилиндрической формы с притертой стеклянной пробкой с двумя неплатинированными электродами с постоянной сосуда, равной 0,1939. Измерения проводились на усовершенствованной схеме мостика Кольрауша, обычно применяемой для измерения проводимости неводных растворов. Температура поддерживалась с точностью 20 ± 0,1°. Были приготовлены растворы различной концентрации роданистоводородного аллиланилина в абсолютном метиловом спирте.

Результаты измерения приведены в табл. 1.

Степень электролитической диссоциации α вычислена по уравнению $\alpha = \lambda_c/\lambda_0$. Значение λ_0 определено графически, путем экстраполяции кривой $\lambda_c - \sqrt{c}$ до пересечения с осью ординат. При этом было найдено, что $\lambda_0 = 112$ Ω^{-1} *см*². Значение λ_0 нами было найдено также по методу Фуосса и Крауса [3], т. е. путем экстраполяции кривой зависимости

$$\frac{F(x)}{\lambda_c} - \frac{\lambda c f_{\pm}^2}{F(x)}. \qquad (1)$$

Величина λ_0, найденная таким образом, равна 116,2Ω^{-1} *см*². Как видно

Таблица 1

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$	$K \cdot 10^2$
0,07765	0,278	27,62	35,56	0,317	1,142
0,03882	0,197	17,88	46,05	0,411	1,113
0,01941	0,139	11,40	58,73	0,524	1,119
0,009705	0,098	6,80	70,12	0,626	0,990
0,004852	0,069	4,10	84,69	0,756	1,136
0,001213	0,033	1,24	102,27	0,913	1,162
				$K_{ср} = 1,087 \cdot 10^{-2}$	

из приведенных в табл. 1 данных, значения константы диссоциации вычисленной по уравнению: $K = \frac{\alpha c}{1-\alpha}$, не дают больших расхождений между собой. Среднее ее значение $K_{ср} = 1,087 \cdot 10^{-2}$. Это указывает на то, что роданистоводородный аллиланилин в метиловом спирте хорошо диссоциирует на ионы.

Константы электролитической диссоциации нами вычислены также по методу Фуосса и Крауса по уравнению [4]:

$$K = \frac{\left[\frac{\lambda_c}{\lambda_0 F(x)}\right]^2 c f_{\pm}^2}{1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_0 F(x)}}. \qquad (2)$$

Полученные результаты сведены в табл. 2

В этом случае получаются несколько большие значения константы диссоциации. Среднее значение константы отличается от среднего, вычисленного обычным образом, примерно в два раза. Если вычислить константу диссоциации из наклона прямой зависимости $\lg K - \sqrt{\alpha c}$

Таблица 2

Концентр., *моль/л*	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	x	$F(x)$	$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0 F(x)}$	f	$\frac{F(x)}{\lambda}$	$\frac{c\lambda_c f^2 \pm}{F(x)}$	$K \cdot 10^3$
0,03882	17,88	46,05	0,291	0,637	0,645	0,772	0,0138	2,80	2,70
0,01941	11,40	58,73	0,232	0,729	0,729	0,824	0,0124	1,56	2,42
0,009705	6,80	70,12	0,180	0,7985	0,784	0,867	0,0113	0,85	2,06
0,004852	4,10	84,69	0,140	0,848	0,894	0,891	0,0100	0,48	2,85
0,002426	2,19	92,09	0,104	0,8897	0,924	0,926	0,0096	0,37	2,33
0,001213	1,24	102,27	0,077	0,9187	0,994	0,943	0,0090	0,12	1,78

с подстановкой значения $\lambda_0 = 116,2$ в уравнение (2), то получим $K = 2,64 \cdot 10^{-2}$.

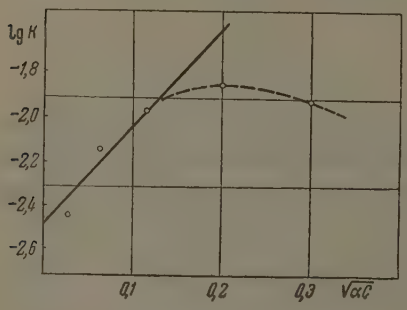
Были приготовлены также растворы роданистоводородного аллиланилина в абсолютном этиловом спирте и измерена их удельная электропроводность. Значение λ_0, найденное графически, равнялось $35 \Omega^{1} см^2$.

В табл. 3 приведены значения $\varkappa$, λ, α и K, вычисленные обычным образом.

Таблица 3

Концентр., *моль/л*	$\sqrt{c}$	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$	$\sqrt{\alpha c}$	$K \cdot 10^3$
0,7656	0,875	31,94	4,17	0,119	0,301	12,30
0,1531	0,390	14,15	9,24	0,264	0,201	14,49
0,03062	0,175	4,81	15,70	0,448	0,117	11,13
0,006124	0,079	1,39	22,69	0,648	0,063	7,32
0,001225	0,035	0,35	27,75	0,792	0,031	3,69

Значение константы диссоциации, как видно из приведенных данных, значительно уменьшается по мере разбавления. Это свидетельствует о том, что взятые нами концентрации настолько высоки, что к ним неприменим закон разведения Оствальда. Поэтому мы решили найти константу диссоциации методом экстраполяции кривой зависимости $\lg K$ от $\sqrt{\alpha c}$, как это делали Мак-Иннес и Шидловский [4]. На рисунке приведена эта зависимость. Вычисленная таким образом константа диссоциации равна $3,35 \cdot 10^{-3}$. Для определения константы электролитической диссоциации в диоксановодном растворителе мы растворили навеску роданистоводородного аллиланилина в чистом диоксане. Как выяснилось, роданистоводородный аллиланилин в чистом диоксане при обыкновенной температуре плохо растворяется (образуется эмульсия) и такой раствор не проводит тока. Путем постепенного добавления к нему небольших количеств воды получали диоксановодный раствор. После прибавления каждой порции воды измеряли электропроводность, и при этом было найдено, что максимум электропроводности обнаруживается при содержании в смеси 75 мол. % воды. В такой смеси воды и диоксана приготовлялись растворы роданистоводородного аллиланилина различной концентрации



Кривая зависимости $-\lg K$ от $\sqrt{\alpha c}$ в этиловом спирте

и измерялась их электропроводность. Как показали наши измерения, уже при незначительном добавлении к диоксану воды роданистоводородный аллиланилин хорошо растворялся и обнаруживал значительную электропроводность.

В табл. 4 приведены величины x, λ, α и K, вычисленные обычным образом

Значение λ_0, найденное графически, равно $51\Omega^{-1}см^2$. Так же, как для этилового спирта, мы определили константу путем экстраполяции кривой зависимости $\lg K$ от $\sqrt{\alpha c}$. Таким образом найденная величина $K=1{,}55\cdot 10^{-3}$.

Таблица 4

Концентр., *моль/л*	$\sqrt{c}$	$x\cdot 10^4$	λ	$\alpha=\frac{\lambda_c}{\lambda_0}$	$\sqrt{\alpha c}$	$K\cdot 10^3$
0,03628	0,190	7,06	19,45	0,381	0,117	8,50
0,007256	0,085	2,18	30,04	0,589	0,065	6,12
0,001451	0,038	0,54	37,21	0,729	0,032	2,84
0,0002902	0,017	0,13	44,79	0,878	0,016	1,83

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из приведенных результатов, изучаемое нами вещество — роданистоводородный аллиланилин, представляет собой электролит средней силы, причем константа электролитической диссоциации этого соединения наибольшая в метиловом спирте. Это объясняется тем, что диэлектрическая постоянная метилового спирта соответственно больше, чем у предыдущих двух растворителей.

В табл. 5 сопоставлены диэлектрические постоянные среды и величина констант электролитической диссоциации.

Значение диэлектрической постоянной диоксановодного растворителя взято из работы Гритцфильда и сотрудников [5]. Таким образом полученные нами данные подтверждают известное положение Нернста — Томсона относительно зависимости степени диссоциации слабого электролита от величины диэлектрической постоянной среды. В этом отношении, как нам кажется, представляют особый интерес наши наблюдения в диоксановом и диоксановодных растворах роданистоводородного аллиланилина. Как уже указывалось, роданистоводородный аллиланилин плохо растворим в чистом диоксане. Так, например, 0,1 *М* раствор уже образует эмульсию. Это, очевидно, объясняется чрезвычайно малой величиной диэлектрической постоянной чистого диоксана $D = 2{,}1$.

Таблица 5

Среда	D	$K\cdot 10^3$
Метиловый спирт	35	$26{,}40\cdot 10^{-3}$
Этиловый спирт	25,4	$3{,}35\cdot 10^{-3}$
Диоксановодный раствор	25	$1{,}55\cdot 10^{-3}$

Однако при добавлении небольших количеств воды, которая заметно увеличивает диэлектрическую постоянную среды, сейчас же исчезает муть, и мы получаем совершенно прозрачный раствор. Несмотря на то что вещество при этом полностью растворяется, электропроводность раствора практически равна нулю. Это объясняется тем, что диэлектрическая постоянная еще недостаточно велика. Лишь дальнейшее прибавление воды, которая заметно увеличивает диэлектрическую постоянную среды (до значения $D=25$), приводит к резкому возрастанию степени

электролитической диссоциации вещества и, следовательно, к увеличению электропроводности растворов.

Как известно, в литературе нет единого мнения относительно влияния среды на степень диссоциации. Так, В. А. Плотников [6] и М. Усанович [7] на основании большого экспериментального материала показали, что электропроводность во многих случаях не зависит от диэлектрической постоянной среды, а обусловлена образованием между растворенным веществом и растворителем соединения, которое и является электролитом.

Однако в наших исследованиях нет основания полагать наличие химического взаимодействия между роданистоводородным аллиланилином и спиртами, водой или диоксаном.

Высокие значения констант электролитической диссоциации роданистоводородного аллиланилина во всех трех растворителях свидетельствуют о том, что указанное вещество хорошо диссоциирует в этих растворителях, и поэтому его можно отнести к электролитам средней силы.

ВЫВОДЫ

1. Измерена электропроводность роданистоводородного аллиланилина в метиловом, этиловом спиртах и в диоксановодном растворителе.

2. Показано, что константа электролитической диссоциации указанного соединения тем больше, чем больше диэлектрическая постоянная среды.

3. Высокие значения констант электролитической диссоциации:

$$K_1 = 26{,}40 \cdot 10^{-3};\ K_2 = 3{,}35 \cdot 10^{-3},\ K_3 = 1{,}55 \cdot 10^{-3},$$

свидетельствуют о том, что роданистоводородный аллиланилин в этих растворителях диссоциирует хорошо.

Львовский медицинский институт

Поступила 21. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян, Журн. общ. химии, 26, 169, 1956.
2. Я. Ф. Меженный, Физико-химическое исследование диоксановых и диоксановодных растворов, Диссертация, Киев, 1954.
3. Fuoss, Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.
4. С. Глестон, Введение в электрохимию, Москва, 1951.
5. Gritchfield, Gibson, Holl, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1991, 1953.
6. В. А. Плотников, ЖРФ-ХО, 59, 3, 1927.
7. М. Усанович, Журн. физ. химии, 6, 923, 1935.

A STUDY OF THE ELECTROLYTIC DISSOCIATION OF ALLYLANILYL RHODANATE IN METHYL AND ETHYL ALCOHOL AND DIOXANE-WATER SOLVENT

S. S. Kirilyuk and *S. G. Miskidzh'yan (Lvov)*

Summary

The electroconductivity o fallylanilyln rhodanate synthesized in our laboratory has been measured in methyl and ethyl alcohols and in dioxane-water solvent. It has been shown that the value for the electrolytic dissociation constant of this compound is the higher, the higher the dielectric constant of the medium. The high values for the electrolytic dissociation constant: $k_1 = 26.40 \times 10^{-3}$, $k_2 = 3.35 \times 10^{-3}$, $k_3 = 1.55 \times 10^{-3}$. indicates a high degree of dissociation of allylanilyl rhodanate in these solvents.

ТУРБУЛЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ И ГОРЕНИЕ РАСПЫЛЕННОГО ТОПЛИВА В ПОТОКЕ

В. Я. Басевич

Горение распыленного топлива привлекает к себе особый интерес, поскольку является одним из наиболее распространенных в технике процессов (газовые турбины, дизели, различные топочные устройства и др.).

Горение отдельных капель топлива является типичным диффузионным процессом. Работой Бурке и Шумана [1] впервые было показано, что в определенных условиях процесс молекулярной диффузии управляет всем процессом сгорания.

Во всех более поздних работах, в которых рассматривалось горение индивидуальных капель в покоящемся воздухе [2—7], также привлекается молекулярный диффузионный механизм сгорания и, по-видимому, достаточно обоснованно. Однако авторами некоторых из названных работ предполагается также, что процессами молекулярной диффузии и теплопроводности можно описать горение капель топлива в турбулентном потоке.

Сравнение расчетов, основанных на подобном предположении, с опытами показывает в общем удовлетворительное качественное соответствие, которым и приходится ограничиваться ввиду чрезвычайной сложности точного решения. Между тем, даже качественно трудно согласиться с одним из основных выводов такой теории, согласно которому требуется принять существование в турбулентном потоке сферической поверхности горения около капли, удаленной от ее центра на десяток радиусов капли и молекулярный обмен теплом и веществом между этой сферической поверхностью и окружающим пространством. По-видимому, в действительности имеет место турбулентный обмен.

В настоящей работе рассматриваются причины соответствия расчетов горения капель, выполненных в предположении молекулярного обмена, с опытными данными по горению в турбулентном потоке. Здесь также показывается возможная роль турбулентной диффузии в случае горения капли в атмосфере воздуха, содержащего некоторое количество паров топлива. Этот случай горения представляет особый интерес, поскольку в реальных условиях горения практически всегда имеет место частичное предварительное испарение струи впрыскиваемого топлива перед стабилизатором пламени; даже если стабилизатором является сама распыливающая форсунка, между зоной горения и устьем форсунки происходит некоторое испарение капель топлива.

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Для решения вопроса о роли молекулярного и турбулентного переноса при горении распыленного топлива, рассмотрим основные исходные уравнения, описывающие стационарные процессы сгорания: а) индивидуальных капель и б) частично испаренного топлива, когда последнее образует с воздухом смесь, более бедную, нежели нижний предел распространения пламени. Мы предполагаем, что сгорание таких очень бедных топливо-воздушных смесей протекает путем диффузии паров топлива к горящим каплям.

Весь процесс горения капли топлива в среде очень бедной топливо-воздушной смеси, в соответствии с известной моделью диффузионной теории горения капли, можно представить в следующем виде. Вокруг капли, на некотором расстоянии от ее поверхности, устанавливается зона горения, которая в первом грубом приближении принимается за бесконечно тонкую сферическую поверхность. Вследствие переноса тепла от реакционной поверхности к капле последняя испаряется, и пары топлива диффундируют изнутри к зоне горения. Диффузия кислорода из окружающей среды к реакционной зоне поддерживает процесс горения. Параллельно с диффузией кислорода происходит диффузия паров топлива из окружающей среды к зоне горения капли и сгорание этих паров.

Как известно, скорость горения капель топлива в диффузионной теории принимается равной скорости испарения. Приближенно эту скорость можно определить путем совместного решения уравнений: диффузии кислорода к поверхности горения, переноса тепла от поверхности горения в атмосферу и к капле и стехиометрического отношения. В наших выкладках мы воспользуемся упрощенным, а не точным решением указанных уравнений, поскольку нас в основном интересует качественная сторона вопроса. Пренебрегая термодиффузией, запишем уравнения в форме, которая удовлетворяет как молекулярному, так и турбулентному переносу вещества и тепла. В последнем случае мы предполагаем свободный турбулентный обмен между зоной реакции и окружающей средой; обмен между зоной реакции и каплей рассматриваем как обмен между турбулентным потоком и твердым шаром.

Диффузия кислорода из потока к поверхности горения

$$G_0 = -4\pi r^2 D_0 \frac{dc_0}{dr}, \tag{1}$$

где G_0 — скорость диффузии кислорода; r — радиус сферической контрольной поверхности, через которую диффундирует кислород к капле; D_0 — коэффициент диффузии кислорода; c_0 — концентрация кислорода.

При турбулентном обмене под c_0 следует понимать среднее значение концентрации, а под D_0 — коэффициент турбулентного переноса вещества в потоке.

Перенос тепла от поверхности горения в поток

$$G_т q_т = -4\pi r^2 \lambda \frac{dT}{dr}, \tag{2}$$

где $G_т$ — скорость горения топлива; $q_т$ — теплотворная способность топлива; λ — теплопроводность.

Аналогично изложенному выше, при турбулентном обмене под T следует иметь в виду среднее значение температуры, а под λ — коэффициент турбулентного переноса тепла.

Стехиометрическое отношение

$$G_т = G_0 / n, \tag{3}$$

где n — стехиометрический коэффициент.

Перенос тепла к капле (испарение капли)

$$G_т^к \left(l + \int_{T_к}^{T_г} c dT \right) = 4\pi r_к^2 \alpha (T_г - T_к), \tag{4}$$

где $G_т^к$ — скорость горения капли; l — теплота испарения; c — теплоемкость паров топлива; $T_г$ — максимальная температура в зоне реакции; $T_к$ — температура капли; $r_к$ — радиус капли; α — коэффициент теплопередачи.

Диффузия топлива из потока к поверхности горения, определяющая скорость горения испаренной фазы топлива:

$$G_{\text{т}}^{\text{п}} = -4\pi r^2 D_{\text{т}} \frac{dc_{\text{т}}}{dr}, \tag{5}$$

где $D_{\text{т}}$ — коэффициент диффузии топлива, $c_{\text{т}}$ — концентрация топлива.

Здесь при турбулентном обмене под $D_{\text{т}}$ следует понимать коэффициент турбулентного переноса вещества, а под $c_{\text{т}}$ — среднее значение концентрации.

Названная выше скорость горения топлива $G_{\text{т}}$ равна сумме скоростей горения капли $G_{\text{т}}^{\text{к}}$ и испаренной фазы топлива $G_{\text{т}}^{\text{п}}$.

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ КАПЛИ

Скорость горения капли $G_{\text{т}}^{\text{к}}$, как это видно из (4), зависит от двух основных факторов: температуры горения и коэффициента теплопередачи.

Температура горения. Температура горения определяется тепловым балансом реакционной зоны и может быть приближенно получена, если не учитывать диссоциацию продуктов реакции, из уравнений (1) — (3).

Предполагая независимость коэффициентов диффузии от температуры, что, как будет видно из дальнейшего, вполне оправдано, интегрируем уравнение (1) в следующих границах:

$$\int_{\infty}^{r_{\text{г}}} G_0 \frac{dr}{4\pi r^2} = \int_{0}^{c_{0\text{п}}} D_0 dc_0,$$

где $r_{\text{г}}$ — радиус поверхности горения, $c_{0\,\text{п}}$ — концентрация кислорода в потоке. Отсюда скорость диффузии кислорода

$$G_0 = 4\pi r_{\text{г}} D_0 c_{0\text{п}}. \tag{6}$$

Уравнение (2) в предположении независимости λ от температуры интегрируем в следующих границах:

$$\int_{\infty}^{r_{\text{г}}} G_{\text{т}} q_{\text{т}} \frac{dr}{4\pi r^2} = \int_{T_{\text{п}}}^{T_{\text{г}}} \lambda dT,$$

где $T_{\text{п}}$ — температура потока.

Очевидно,

$$\frac{G_{\text{т}} q_{\text{т}}}{4\pi r_{\text{г}}} = \lambda (T_{\text{г}} - T_{\text{п}}),$$

откуда разность температур горения и потока

$$T_{\text{г}} - T_{\text{п}} = \frac{G_{\text{т}} q_{\text{т}}}{\lambda 4\pi r_{\text{г}}}.$$

При подстановке в это уравнение выражений (3) и (6) окончательно получаем

$$T_{\text{г}} - T_{\text{п}} = \frac{q_{\text{т}} D_0}{n\lambda} c_{0\text{п}}. \tag{7}$$

Как видно из формулы (7), температура горения, как в предположении молекулярного переноса, так и в предположении турбулентного переноса,

зависит от отношения коэффициентов D_0/λ. Это отношение в обоих случаях, несмотря на большое различие коэффициентов при молекулярном и турбулентном обмене по абсолютной величине, приблизительно равно обратной величине произведения теплоемкости на плотность. Отсюда следует, что вычисление температуры горения распыленного топлива в потоке без учета турбулентности среды не вносит количественного искажения, хотя общая физическая картина явления в этих двух случаях различна.

Скорость горения капли. Скорость горения капли может быть определена из соотношения (4):

$$G_{\text{т}}^{\text{к}} = \alpha \frac{4\pi r_{\text{к}}^{2}}{l + \int\limits_{T_{\text{к}}}^{T_{\text{г}}} c\,dT} (T_{\text{г}} - T_{\text{к}}). \tag{8}$$

Поскольку температуры горения при молекулярном и турбулентном обмене получаются близкими, различие в скоростях горения капли в обоих случаях будет определяться в основном коэффициентом теплопередачи α. Последний, как известно, определяется критерием Нуссельта $\mathrm{Nu} = d_{\text{к}}\alpha/\lambda$ ($d_{\text{к}}$ — диаметр капли) и является функцией числа Рейнольдса.

Капля, вылетающая из форсунки, при обычной мелкости распыла (диаметр 0,010—0,300 *мм*), вследствие малой инерции быстро тормозится потоком. Ее скорость принимает значение средней скорости потока, который ее омывает. Однако можно, хотя бы приблизительно, оценить те частоты пульсаций скорости, которые могут действовать на каплю, не успевая ее затормозить. Время торможения капли потоком может быть определено из уравнения движения твердого шара в несжимаемой жидкости

$$\frac{1}{6}\pi d_{\text{к}}^{3} \frac{\gamma_{\text{т}}}{g} \frac{dW}{d\tau} = c(W) \frac{\pi d_{\text{к}}^{2}}{4} \frac{\gamma_{\text{в}} W^{2}}{2g} \tag{9}$$

где $\gamma_{\text{т}}$, $\gamma_{\text{в}}$ — удельные веса топлива и воздуха; W — мгновенная относительная скорость капли; τ — время; $c(W)$ — коэффициент сопротивления шара.

Коэффициент сопротивления шара $c(W)$ зависит от скорости и определяется из опытов. Он также зависит от степени турбулентности потока. Однако последнюю зависимость мы будем игнорировать.

Приближенное решение уравнения (9) дано Д. Н. Вырубовым [8], аппроксимировавшим экспериментальные данные Фелинга [9] по коэффициентам сопротивления шаров зависимостью

$$c(W) = 12{,}5\,\mathrm{Re}^{-1/8} \tag{10}$$

где $\mathrm{Re} = W d_{\text{к}}/\nu_{\text{в}}$ — число Рейнольдса; $\nu_{\text{в}}$ — кинематическая вязкость воздуха.

Это решение имеет следующий вид:

$$W^{-1/8} - W_0^{-1/8} = \mathrm{k}\tau, \quad \mathrm{k} \approx 4{,}7 \frac{\gamma_{\text{в}}}{\gamma_{\text{т}}} \frac{\nu_{\text{в}}^{1/2}}{d_{\text{к}}^{3/2}}, \tag{11}$$

где W_0 — начальная относительная скорость или, в нашем случае, скорость пульсации.

В табл. 1 дано значение времени торможения τ капли от начальной скорости W_0 до скорости 10% W_0 в зависимости от этой скорости и диаметра капли, причем принято $\gamma_{\text{в}} = 1{,}226$ *кг/м*^{3}; $\gamma_{\text{т}} = 800$ *кг/м*^{3} и $\nu_{\text{в}} = 0{,}137 \cdot 10^{-4}$ *м*^{2}*/сек*. Здесь также указаны значения частот пульсаций ν, выше которых все пульсации являются, как очевидно, эффективными относительно капель.

Таблица 1

Время торможения капли

$d_{к}$ μ	100					10				
W_0 м/сек	100	10	5	2	1	100	10	5	2	1
τ, сек.	0,008	0,025	0,035	0,056	0,08	0,00025	0,0008	0,001	0,0017	0,0025
$\frac{1}{\tau}$, $\frac{1}{\text{сек.}}$	125	40	29	18	12	4000	1250	1000	590	400

Как известно, турбулентные пульсации характеризуются частотами до 10 000 *гц*, и, таким образом, даже самые мелкие капли диаметром 0,010 *мм* омываются пульсационными скоростями (достигающими обычно значений не более 10 *м/сек*) и тем большими, чем крупнее капля. Оценка числа Рейнольдса для самых крупных капель дает значения до 200, а для мелких — 7 и менее.

Согласно экспериментальным данным А. П. Сокольского [10], критерий Нуссельта с увеличением числа Рейнольдса увеличивается от своего значения 2, соответствующего покоящейся капле, согласно зависимости (до $\mathrm{Re} \leqslant 200$):

$$\mathrm{Nu} = 2\,(1 + 0{,}08\,\mathrm{Re}^{1/2}). \tag{12}$$

Это значит, что для самых крупных капель диаметром 0,300 *мм* коэффициент теплопередачи, а следовательно, и скорость горения капель при турбулентном переносе может увеличиться до 3,5 раз. Но, поскольку основная масса капель имеет меньший размер, не более 0,100 *мм*, отсюда можно заключить, что расчеты скорости горения капель в предположении молекулярного переноса тепла к капле дают качественно правильную оценку, соответствующую физической картине переноса.

Возможное увеличение обмена между зоной реакции и окружающей средой, являющееся следствием турбулентности потока, не противоречит слабой зависимости скорости испарения мелких капель от турбулентности. Это может привести к приближению зоны реакции к капле, что, по-видимому, и имеет место, как это наблюдалось в экспериментах Годсэйва вследствие конвективного обмена.

Из изложенного следует, что сравнением молекулярной теории горения капли с опытом, ограничивающимся только определением абсолютной скорости горения капель, нельзя обнаружить ее несоответствие для процессов обмена между горящей каплей и окружающей ее средой.

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ТОПЛИВА

Вместо определения абсолютной скорости горения паровой фазы топлива, диффундирующей к горящим каплям из потока, определим соотношение скоростей горения жидкой капли и паровой фазы, поскольку это соотношение можно проверить опытом.

Интегрирование уравнения (5), аналогично проведенному выше интегрированию уравнения (1), дает

$$G_{т}^{п} = 4\pi r_{г} D_{т} c_{т.\,п.}, \tag{13}$$

где $c_{т.п}$ — концентрация топлива в потоке.

Искомое нами соотношение скоростей горения может быть получено из уравнения (3) при подстановке в него выражений (6) и (13):

$$\frac{G_{т}^{к}}{G_{т}^{п}} = \frac{G_{0}}{nG_{т}^{п}} - 1 = \frac{D_{0}}{D_{т}}\,\frac{c_{0п}}{nc_{т.\,п.}} - 1 = \varkappa\alpha_{исп} - 1, \tag{14}$$

где $\varkappa$ — отношение коэффициентов диффузии; $\alpha_{исп}$ — коэффициент избытка воздуха для испаренной части топлива ($\alpha_{исп}$ меньше нижнего предела распространения пламени).

Каково отношение $\varkappa$ для различных видов переноса?

Молекулярный диффузионный механизм. Для этого случая отношение $\varkappa$ является отношением молекулярных коэффициентов диффузии к ислорода и топлива так, что

$$\varkappa = \frac{D_{0\,мол}}{D_{т\,мол}}.$$

Свободная турбулентная диффузия. Скорость переноса вещества достаточно далеко от стенки определяется скоростью свободной турбулентной диффузии. Для нас важно оценить скорость турбулентной диффузии и ее зависимость от молекулярных свойств вещества в условиях горения.

Такая оценка, сугубо приближенная, возможна на базе представления о среднеквадратичном перемещении элемента жидкости поперек потока:

$$\overline{y}^2 = \overline{y}^2_{турб} + \overline{y}^2_{мол},$$

где $\overline{y}^2_{турб}$ — среднеквадратичное перемещение вследствие турбулентного переноса; $\overline{y}^2_{мол}$ — среднеквадратичное перемещение вследствие молекулярного переноса ($\overline{y}^2_{мол} = 2D\tau$).

В литературе имеется, насколько нам известно, единственная работа [11], в которой методом диффузии гелия оценивается значение $\overline{y}^2_{турб}$ в пламени.

Таблица 2

Сопоставления среднеквадратичных перемещений для турбулентной и молекулярной диффузии

Скорость потока, *м/сек*	Время диффузии, 10^4 сек.	$10^8 \cdot \overline{y}^2_{мол}$, *см*²	$10^8 \cdot \overline{y}^2_{турб}$, *см*²	$\overline{y}^2_{турб}/\overline{y}^2_{мол}$
87	1,69	0,81	5,8	7,1
87	1,99	0,95	7,9	8,3
84	1,94	0,925	13,4	14,5
84	2,54	1,21	22,1	18,2

В табл. 2 дан расчет $\overline{y}^2_{мол}$ для кислорода при температуре 1000° С (принят $D_{0\,мол}$ при 0° С = 0,064 *м²/час* и квадратичная зависимость от температуры) и для сравнения приведены некоторые данные Вестенберга по $\overline{y}^2_{турб}$ для различных скоростей потока и разных стабилизаторов.

Как видно из сравнения среднеквадратичных перемещений, турбулентная скорость диффузии значительно больше молекулярной скорости диффузии даже для кислорода при высокой температуре. Следовательно, отношение турбулентных коэффициентов диффузии не будет зависеть от молекулярных свойств вещества:

$$\varkappa \approx 1.$$

Физически это означает, что кислород и топливо диффундируют к реакционной поверхности капли из окружающей среды со скоростями, пропорциональными только их концентрациям, и нет фракционирования топлива и кислорода.

С приближением поверхности горения к капле отношение $\varkappa$ будет изменяться от единицы до значения, определяемого отношением констант скорости диффузии β, характеризующих скорость обмена газа с твердой стенкой.

Константа скорости диффузии для внешней задачи обтекания шара может быть получена из известного соотношения, отдельно для кислорода и для топлива:

$$\mathrm{Nu}_0 = \frac{d_\text{к}\beta_0}{D_{0\ \text{мол}}} = c\,\mathrm{Re}^m\mathrm{Pr}_0^n \quad \text{и} \quad \mathrm{Nu}_\text{т} = \frac{d_\text{к}\beta_\text{т}}{D_{\text{т мол}}} = c\,\mathrm{Re}^m\mathrm{Pr}_\text{т}^n,$$

где $d_\text{к}$ — диаметр капли; c — постоянная; Pr — критерий Прандтля ($\mathrm{Pr}_0 = \nu / D_{0\ \text{мол}}$ и $\mathrm{Pr}_\text{т} = \nu / D_{\text{т мол}}$ для кислорода и для топлива; ν — кинематическая вязкость топливо-воздушной смеси); m и n — показатели степени, причем $n \approx 1/3$.

Очевидно, что для предельного случая совпадения поверхности горения с поверхностью капли

$$\varkappa = \beta_0 / \beta_\text{т} = (D_{0\ \text{мол}} / D_{\text{т мол}})^{1-n}.$$

Следовательно, для указанного предельного случая

$$\varkappa = (D_{0\ \text{мол}} / D_{\text{т мол}})^{2/3}.$$

В табл. 3 приведены значения соотношения скоростей сгорания капель и паровой фазы топлива для различных механизмов диффузии, причем значения молекулярных коэффициентов диффузии приняты $D_{0\ \text{мол}} = 0{,}064$ *м²/час* и $D_{\text{т мол}} = 0{,}0144$ *м²/час* [12].

Таблица 3

Отношение скоростей сгорания капель и паровой фазы топлива $G_\text{т}^\text{к}/G_\text{т}^\text{п}$

$\alpha_\text{исп}$	Молекулярная диффузия, $\varkappa = 4{,}5$	Турбулентная диффузия к твердой стенке, $\varkappa = 2{,}7$	Сводная турбулентная диффузия, $\varkappa = 1$
∞	∞	∞	∞
4	17	9,9	3
2	8	4,5	1
1,5	5,75	3,1	0,5

Как видно, отношение $G_\text{т}^\text{к}/G_\text{т}^\text{п}$ для различных механизмов диффузии отличается значительно, в некоторых случаях — на порядок, причем за счет уменьшения скорости горения паровой фазы. Низкая скорость сгорания паровой фазы является следствием малой скорости молекулярной диффузии (и турбулентной диффузии к твердой стенке) и должна была бы проявиться в резком снижении полноты сгорания при частичном предварительном испарении струи топлива в диапазоне составов смеси испаренной части топлива $\alpha_\text{исп}$, лежащих ниже нижнего предела распространения пламени.

Вычислим снижение суммарной скорости сгорания для случая молекулярной диффузии и турбулентной диффузии к твердой стенке по отношению к скорости сгорания при свободной турбулентной диффузии.

Суммарная скорость сгорания получается:

$$G_\text{т} = G_\text{т}^\text{к} + G_\text{т}^\text{п} = G_\text{т}^\text{к}\left(1 + \frac{1}{\varkappa\alpha_\text{исп} - 1}\right),$$

откуда после простых преобразований:

$$G_{\text{т}} = G_{\text{т}}^{\text{к}} \frac{\varkappa}{\varkappa - 1, \alpha_{\text{исп}}}. \qquad (16)$$

В табл. 4 приведены соответствующие расчеты для $\alpha_{\text{исп}}$ от ∞ до 1,5.

Таблица 4

Относительные скорости сгорания 100 $G_{\text{т}}/(G_{\text{т}})_{\varkappa=1}$ в% для различных механизмов диффузии

$\alpha_{\text{исп}}$	Молекулярная диффузия, $\varkappa = 4{,}5$	Турбулентная диффузия к тверд. стенке, $\varkappa = 2{,}7$	Свободная турбулентная диффузия, $\varkappa = 1$
∞	100	100	100
4	80	83	100
2	56	61	100
1,5	38,5	45	100

В условиях частичного испарения топлива и полнота сгорания, как это очевидно, должна была бы резко снижаться точно на такую же величину, а по достижении значения $\alpha_{\text{исп}}$, соответствующего нижнему пределу распространения пламени, резко возрастать, что практически никогда не наблюдается.

Отсюда следует, что предположение о переносе кислорода и топлива к реакционной поверхности горящей капли при помощи свободной турбулентной диффузии ($\varkappa \approx 1$) позволяет более правильно описать скорость горения испаренной фазы топлива.

Это, по-видимому, дает основание сделать и более общее предположение о механизме диффузионного переноса вещества от турбулентного потока к зоне реакции горящей капли, как о механизме свободной турбулентной диффузии.

ВЫВОДЫ

1. Допущение о молекулярной диффузии вещества к горящей капле в турбулентном потоке не оправдывается.

2. Свободная турбулентная диффузия вещества качественно правильно описывает процесс материального переноса к зоне реакции горящей капли в турбулентном потоке.

3. Оценено соотношение скоростей горения капли и испаренного топлива в струе распыленного жидкого топлива.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
25. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Burke a. Schumann, Ind. Eng. Chem., **20**, 998, 1928.
2. Г. А. Варшавский, Труды НИИ-1, № 6, 1945, Изд-во БНТ НКАП.
3. G. A. E. Godsave, Nature, **164**, 708, 1949.
4. D. B. Spalding, Fuel, **29**, 2, 25, 1950.
5. D. B. Spalding, Fuel, **30**, 121, 1951.
6. M. Goldsmith a. S. Penner, Jet Propulsion, **24**, 245, 1954.
7. H. C. Hottel, G. C. Williams, H. C. Simpson, 5-th Symposium on Combustion, 101, 1955.
8. Д. Н. Вырубов, Сб. Рабочие процессы двигателей внутреннего сгорания и их агрегатов, МАШГИЗ, 1946, стр. 5.
9. Fehling, Feuerungstechnik, № 2, 1939.
10. А. П. Сокольский и Ф. А. Тимофеева, Сб. Исследование процессов горения натурального топлива, Энергоиздат, 1948, стр. 175.
11. A. A. Westenberg, Journ. Chem. Phys., **22**, 814, 1954.
12. W. Wentzel, Forschung, **6**, 105, 1935.

TURBULENT DIFFUSION AND THE BURNING OF ATOMIZED FUEL IN A STREAM

V. Ya Basevich (*Moscow*)

Summary

A theoretical treatment has been given of the nature of mass and heat transport to the reaction zone of a burning droplet of fuel in a turbulent stream. The rate of burning of the droplet is little dependent on the type of transport (molecular diffusion and heat conductivity or turbulent exchange). The rate of burning of a previously vaporized portion of the fuel stream, forming a combustionless fuel-air mixture, may be explained only by turbulent diffusion of the fuel vapors to the burning droplet.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЗОНАТОРОВ

II. ТЕОРИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЗОНАТОРОВ

Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов

Одной из основных задач электрической теории озонаторов является определение зависимости силы тока, протекающего через озонатор, от напряжения на озонаторе и частоты тока. В предыдущей статье [1] мы рассмотрели вопрос о статических вольтамперных характеристиках, дающих эту зависимость, и получили уравнение для определения силы тока, текущего через озонатор, при любом заданном напряжении. Однако при этом не была затронута сущность процессов прохождения электрического тока через озонатор. Выяснение этих процессов требует создания электрической теории озонаторов.

Основную роль при разработке электрической теории озонаторов играет выбор определенной эквивалентной электрической схемы озонатора, отображающей его работу как электрического прибора. Эквивалентную схему озонатора представляли обычно в виде системы трех последовательно включенных конденсаторов, емкости которых соответствовали емкостям двух диэлектрических барьеров (стеклянных электродов озонатора) и емкости разрядного промежутка (рис. 1, *а*). Такая схема отвечает эксперименту только при напряжениях, меньших напряжения зажигания разряда, т. е. тогда, когда в озонаторе не происходит электрического разряда. В этом случае через озонатор течет в основном лишь ток смещения, сила которого может быть рассчитана по обычным формулам электротехники. При напряжениях, выше критического, приведенная эквивалентная схема озонатора в виде трех последовательно включенных конденсаторов требует существенных дополнений.

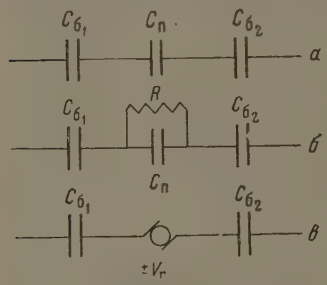


Рис. 1. Эквивалентные схемы озонаторов

Ряд авторов [2—4], предлагавших эквивалентные схемы озонаторов при существовании разряда, ограничивались тем, что добавляли к эквивалентной схеме озонатора постоянное активное сопротивление, включенное параллельно конденсатору (рис. 1, *б*), характеризующему разрядный промежуток; другие [5] вовсе исключали из рассмотрения разрядный промежуток, полагая, что при существовании разряда разрядный промежуток просто замыкается, т. е. его сопротивление становится равным нулю. Безусловно, что такое упрощение является чрезвычайно грубым, но, тем не менее оно все же дало возможность Е. Н. Пицхелаури [6] предложить упрощенный метод расчета активной мощности озонаторов, до последнего времени применявшийся при конструировании озонаторов. Варбургом [7] была выдвинута «математическая теория озонаторов», основанная на рассмотрении статического распределения зарядов в озонаторе при наличии и отсутствии разряда. Однако положения этой теории в настоящее время вызывают сомнение, особенно в применении к переменным токам. Лунт [4] дополнил эквивалентную схему озонатора, учтя потери электрической энергии в стекле и в охладительной системе. Он ввел также в эквивалентную схему озонатора конденсаторы, соответствующие паразитным емкостям охлаждающей системы. Однако в таком виде эквивалентная схема озонатора стала весьма громоздкой, но тем не менее она по-прежнему не отражала сущности электрических процессов в озонаторе. Кроме того, следует отметить, что схема Лунта является чисто умозрительной, так как автор не дает ей никаких экспериментальных подтверждений. Менли [5] было про-

дено осциллографическое изучение электрических процессов в озонаторе. В результате исследования он пришел к выводу, что все до тех пор имевшиеся теории электрического разряда в озонаторах не объясняли электрических процессов в нем. Менли предложил заменить в эквивалентной схеме озонатора постоянное сопротивление, шунтирующее средний конденсатор (емкость разрядного промежутка), на сопротивление, меняющееся в течение одного полупериода от нуля до бесконечности. Однако из данных, приводимых самим автором, следует, что сопротивление разрядного промежутка никогда не может быть равно нулю, так как опыты автора показали, что напряжение на нем во время существования разряда остается почти постоянным.

Таким образом ни одна из предложенных до настоящего времени эквивалентных схем озонатора при существовании разряда не удовлетворила опытным данным, а следовательно, не могли быть правильными теории процессов прохождения тока через озонатор, построенные на основании этих эквивалентных схем.

ВЫБОР ЭКВИВАЛЕНТНОЙ СХЕМЫ ОЗОНАТОРА

Эквивалентная схема озонатора, при отсутствии электрического разряда в нем, в виде трех последовательно включенных конденсаторов рис. (1, *а*) не вызывает сомнений. Для выбора эквивалентной схемы озонатора при существовании разряда решающее значение имеет факт постоянства напряжения на разрядном промежутке, независимо от общего напряжения на озонаторе и тока, текущего через него. Этот факт следует как из рассмотрения статических вольтамперных характеристик озонаторов, как это было показано ранее [1], так и из осциллографического изучения разряда. Менли [5] были получены динамические характеристики озонатора в координатах: заряд на электродах озонатора — напряжение на озонаторе. Эти характеристики имеют вид параллелограммов.

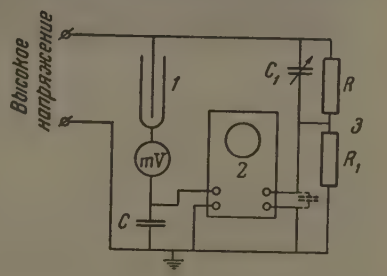


Рис. 2. Схема установки для получения осциллограмм динамических характеристик озонаторов заряд — напряжение. *1* — озонатор; *2* — осциллограф; *3* — делитель напряжения

Нами также были получены подобные характеристики. Для снятия характеристик использовалась схема включения осциллографа, приведенная на рис. 2. Для избежания искажений кривых тока и напряжения в усилительных трактах осциллографа изучаемые напряжения подавались непосредственно на отклоняющие пластины осциллографа. Напряжение, пропорциональное величине заряда на озонаторе, снималось с конденсатора C емкостью 0,1 μF, включенного последовательно с озонатором *1*, и подавалось на вертикальные отклоняющие пластины осциллографа *2*. Напряжение, пропорциональное величине напряжения на озонаторе, снималось с делителя напряжения *3*, состоящего из сопротивлений R и R_1, равных соответственно 10 MΩ и 100 kΩ. Переменный воздушный высоковольтный конденсатор C_1 емкостью от 0,1 до 0,5 pF, включался параллельно сопротивлению 10 MΩ, с целью компенсации сдвига фаз на пластинах осциллографа из-за влияния паразитной емкости горизонтальных отклоняющих пластин осциллографа, сопротивлений и соединительных проводов (пунктирный конденсатор на рис. 2). На рис. 3а приведена фотография осциллограммы для озонатора с разрядным промежутком 4,2 *мм* при 10,0 kV. Как будет подробно показано ниже и как на это уже указывал Менли, параллельность боковых сторон параллелограмма свидетельствует о постоянстве напряжения на разрядном промежутке озонатора во время существования разряда. Ни одна из приведен-

ных выше эквивалентных схем озонаторов, включающих как постоянные так и переменные сопротивления, шунтирующие разрядный промежу ток, не может отобразить этот факт.

Эквивалентная схема озонатора при существовании разряда, отвечающая постоянству напряжения на разрядном промежутке, может быть представлена в виде двух конденсаторов $C_{б_1}$ и $C_{б_2}$, соответствующих диэлектрическим барьерам. Постоянное же по величине, но меняющее свой знак в различных полупериодах, напряжение на разрядном промежутке может быть условно изображено на эквивалентной схеме в виде некото

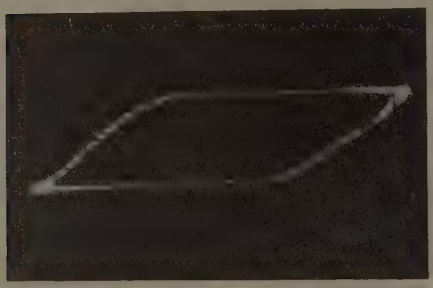


Рис. 3а. Осциллограмма динамической характеристики озонатора заряд—напряжение

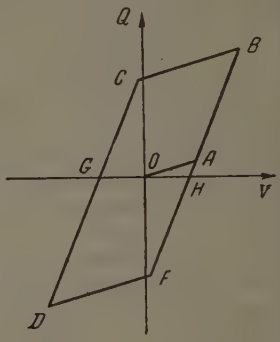


Рис. 3б. Схема динамической характеристики озонатора заряд — напряжение

рого источника постоянной э. д. с. $\pm V_г$, включенного последовательно с конденсаторами $C_{б_1}$ и $C_{б_2}$ (рис. 1, *в*). На основании этой эквивалентной схемы и проводится в дальнейшем рассмотрение процесса прохождения электрического тока через озонатор.

РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЗОНАТОРОВ

Рассмотрим вопрос о распределении потенциала в озонаторе при напряжении, недостаточном для существования разряда. В этом случае озонатор представляет собой систему из трех последовательно включенных конденсаторов $C_{б_1}$, $C_п$ и $C_{б_2}$. Емкость всего озонатора может быть определена по формуле

$$\frac{1}{C_{общ}} = \frac{1}{C_{б_1}} + \frac{1}{C_п} + \frac{1}{C_{б_2}}. \qquad (1)$$

Емкость конденсаторов $C_{б_1}$ и $C_{б_2}$ можно заменить эквивалентной емкостью $C_б = \frac{C_{б_1} \cdot C_{б_2}}{C_{б_1} + C_{б_2}}$, тогда формула (1) принимает вид

$$\frac{1}{C_{общ}} = \frac{1}{C_б} + \frac{1}{C_п}. \qquad (2)$$

Напряжение, подаваемое на озонатор, распределяется между емкостью барьеров и емкостью разрядного промежутка, обратно пропорционально величинам емкостей. Если напряжение, приложенное к электродам озонатора, равно V, то падение напряжения на барьерах будет равно $V_б = V\frac{C_{общ}}{C_б} = \frac{C_п}{C_б + C_п} \cdot V$. Падение напряжения на разрядном промежутке $V_п$ соответственно равно $V_п = V \cdot \frac{C_{общ}}{C_п} = V\frac{C_б}{C_б + C_п}$.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о характере формы кривой тока при напряжении на озонаторе, выше критического. Исходя из приведенной выше эквивалентной схемы и представлений о том, что во время существования разряда напряжение на разрядном промежутке остается постоянным, можно показать, что кривая тока должна иметь вид, приведенный на рис. 4.

Действительно, пусть напряжение V на озонаторе начинает изменяться от нуля по синусоидальному закону (кривая *1*): $V = V_0 \sin \omega t$. Сила тока смещения, текущего через озонатор, пропорциональна емкости и скорости изменения напряжения:

$$I = \frac{d}{dt}(V_0 C_{общ} \sin \omega t) = \\ = V_0 C_{общ}\, \omega \cos \omega t. \qquad (3)$$

Так как при $t = 0$ $\cos \omega t = 1$, то сила тока в начальный момент максимальна и при увеличении ωt уменьшается по уравнению (3) (кривая I_1). Напряжение на разрядном промежутке в это время возрастает (кривая $V_п'$):

$$V_п' = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} \sin \omega t. \qquad (4)$$

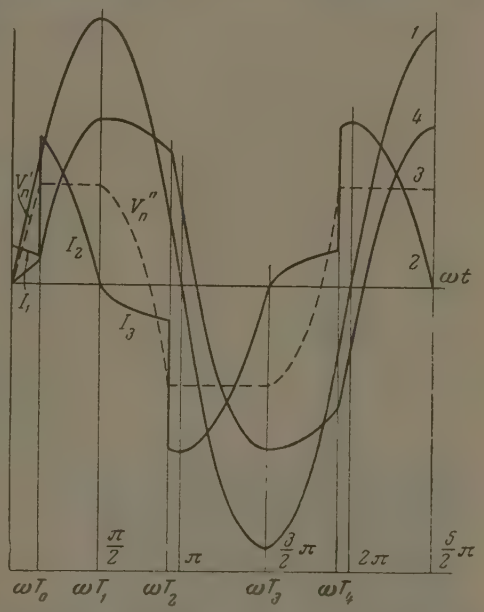


Рис. 4. Схема кривых тока и напряжений на различных элементах озонатора: *1* — напряжение на зажимах озонатора; *2* — сила тока, текущего через озонатор; *3* — напряжение на разрядном промежутке; *4* — напряжение на диэлектрических барьерах озонатора

Когда напряжение $V_п'$ достигает напряжения горения $V_г$ ($\omega t = \omega T_0$), то в озонаторе возникает разряд. Рост напряжения на разрядном промежутке прекращается, а напряжение на барьерах начинает быстро увеличиваться по уравнению $V_б = V_0 \sin \omega t - V_г$. Сила тока в момент возникновения разряда резко возрастает и затем начинает изменяться пропорционально скорости изменения напряжения на барьерах озонатора (кривая I_2).

$$I = C_б \frac{d}{dt}(V_0 \sin \omega t - V_г) = V_0 C_б \omega \cos \omega t. \qquad (5)$$

Сравнивая это выражение с выражением (3), можно видеть, что сила тока после возникновения разряда значительно больше, чем до него, так как в уравнение (5) в качестве сомножителя, вместо общей емкости озонатора $C_{общ}$ [в уравнении (3)], входит значительно большая величина емкости диэлектрических барьеров $C_б$. Разряд в озонаторе происходит только до тех пор, пока напряжение на озонаторе повышается, т. е. до значения $\omega t = \pi/2$. При $\omega t = \pi/2$ напряжение на зажимах озонатора достигает максимального значения V_0, и разряд прекращается. Затем напряжение на озонаторе начинает уменьшаться и одновременно начинает уменьшаться напряжение на разрядном промежутке. В это время озонатор вновь превращается в систему трех последовательно включенных

конденсаторов. Напряжение на конденсаторе с емкостью, равной емкости разрядного промежутка $C_п$, будет теперь изменяться по уравнению

$$V_п = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} \sin \omega t - \left(\frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} - V_г \right). \qquad (6)$$

Действительно, если в разрядном промежутке до момента $\omega t = \pi/2$ не происходил разряд, то напряжение на нем в момент времени $\omega t = \pi/2$ равнялось бы $V_0 C_б / (C_б + C_п)$. Но, так как разряд происходил, то напряжение на разрядном промежутке при $\omega t = \pi/2$ равняется $V_г$, и, следовательно, изменяться оно теперь будет не по уравнению (4), а будет меньше на величину разности $V_0 C_б/(C_б + C_п) - V_г$, т. е. будет изменяться по уравнению (6) (см. кривую $V_п''$). Ток, равный нулю в момент прекращения разряда ($\omega t = \pi/2$), начинает увеличиваться по уравнению (3) (кривая I_3). Разряд в озонаторе возникает вновь, как только напряжение на разрядном промежутке озонатора достигает по абсолютной величине напряжения горения разряда $|V_г|$. Сила тока при возникновении разряда в момент ωT_2 резко возрастает от значения $V_0 \omega C_{общ.} \cos \omega T_2$ до значения $V_0 \omega C_б \cos \omega T_2$ и затем изменяется по уравнению (5) до момента времени $\omega t = 3\pi/2$, т. е. до тех пор, пока напряжение на озонаторе не достигнет своего амплитудного значения $-V_0$. В этот момент разряд прекращается и процесс, начиная с момента времени $\omega t = \pi/2$, повторяется. Таким образом после включения напряжения на зажимы озонатора вначале происходят нестационарные процессы установления режима разряда. Не следует думать, что начальный участок кривых (рис. 4) до момента первого возникновения разряда является точным отображением нестационарных процессов установления разряда; на рисунке приведена лишь схема; реальные переходные процессы протекают значительно сложнее. После установления стационарного режима каждый полупериод можно разбить на два участка. Первый участок — отсутствие разряда — через озонатор протекает лишь ток смещения, величина которого определяется по формуле (3). Второй — участок существования разряда — через озонатор протекает ток, имеющий активную составляющую. Величина тока определяется по уравнению (5).

Анализируя уравнение (6), можно определить значения ωt, при которых происходит возникновение и прекращение разряда. Перепишем уравнение (6) в более общем виде, учитывая изменения знаков перед вторым и третьим слагаемыми при изменении полярности электродов озонатора

$$V_п = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} \cos \omega t - \mathrm{Sgn}(\cos \omega t) \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} + \mathrm{Sgn}(\cos \omega t) V_г, \qquad (7)$$

где $\mathrm{Sgn}(\cos \omega t)$ есть знак + или — в зависимости от знака $\cos \omega t$. Напряжение на разрядном промежутке во время существования разряда может принимать значения $\pm V_г$.

Приравняем левую часть уравнения (7) $+ V_г$. Пусть $\cos \omega t > 0$; тогда $V_г = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} \sin \omega T - \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} + V_г$. Отсюда можно найти, что $\omega T = \frac{\pi}{2} + 2\pi n$ $(n = 0, 1, 2, 3, \ldots)$. Такое значение ωT соответствует моменту прекращения разряда при $\omega t = \omega T_1 = \pi/2$ (рис. 4).

Положим, что $\cos \omega t < 0$; тогда $V_г = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} \sin \omega T + \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} - V_г$. Решая это уравнение относительно ωT, найдем

$$\omega T = \arcsin \left[\frac{2V_г (C_б + C_п)}{V_0 C_б} - 1 \right] + 2\pi n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots). \qquad (8)$$

Такое значение ωT соответствует моменту возникновения разряда при $\omega t = \omega T_4 = \arcsin\left[\frac{2V_г(C_б + C_п)}{V_0 C_б} - 1\right]$ (рис. 4).

Приравняем теперь левую часть уравнения (7) — $V_г$. Пусть $\cos\omega t > 0$; тогда $-V_г = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п}\sin\omega T - \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} + V_г$. Решая это уравнение относительно ωT, найдем

$$\omega T = \arcsin\left[1 - \frac{2V_г(C_б + C_п)}{V_0 C_б}\right] + 2\pi n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots). \qquad (9)$$

Такое значение ωT соответствует моменту возникновения разряда при $\omega t = \omega T_2 = \arcsin\left[1 - \frac{2V_г(C_б + C_п)}{V_0 C_б}\right]$.

Последний случай $\cos\omega t < 0$; тогда $-V_г = \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п}\sin\omega T + \frac{V_0 C_б}{C_б + C_п} - V_г$;

$$\text{откуда} \quad \omega T = -\frac{\pi}{2} + 2\pi n = \frac{3}{2}\pi + 2\pi(n-1)\,(n = 0, 1, 2, 3, \ldots).$$

Такое значение ωT соответствует моменту прекращения разряда (рис. 4) при $\omega t = \omega T_3 = {}^3/_2\,\pi$.

Из уравнения (9) следует, что при увеличении амплитуды напряжения V_0, выражение в квадратных скобках стремится к единице; следовательно, ωT стремится к $\pi/2$.

Таким образом, при увеличении напряжения, подаваемого на озонатор, разряд будет существовать все большую часть периода. При уменьшении напряжения на озонаторе выражение в квадратных скобках проходит через нуль и затем принимает отрицательное значение. Отрицательное значение синуса имеет физический смысл только до значения — 1

Приравнивая выражение в квадратных скобках —1 получим $-1 = 1 - \frac{2V_г(C_б + C_п)}{V_0 C_б}$, откуда $V_0 = V_г\frac{C_б + C_п}{C_б}$. Такое значение V_0 является минимальным амплитудным значением напряжения, при котором в озонаторе еще может происходить разряд. Эффективное значение этого напряжения есть не что иное, как критическое напряжение $V_к$ (см. [1]).

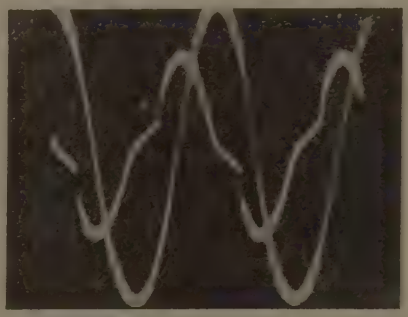


Рис. 5. Осциллограмма кривых тока и напряжения на озонаторе

На рис. 5 приведена фотография осциллограммы кривых тока и напряжения. Как видно, форма и расположение кривой тока относительно кривой напряжения хорошо согласуются с теоретическими представлениями, изложенными выше.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОК—НАПРЯЖЕНИЕ

На основании кривых тока и напряжения, приведенных на рис. 4. можно построить теоретическую динамическую характеристику разряда в озонаторе ток — напряжение. Такая динамическая характеристика приведена на рис. 6а. На рис. 6б приведена фотография осциллограммы ди-

намической характеристики ток — напряжение, полученной при помощи осциллографа ЭО-4 при напряжении, равном 10 kV, и частоте тока 1350 пер. в сек. на озонаторе с разрядным промежутком 2,9 *мм*.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАРЯД — НАПРЯЖЕНИЕ

О динамической характеристике разряда заряд — напряжение упоминалось выше. Рассмотрим теперь более подробно форму этой характеристики. Из теоретических представлений, развитых в настоящей статье, следует, что при увеличении напряжения на озонаторе заряд на его электродах будет расти прямо пропорционально величине приложенного

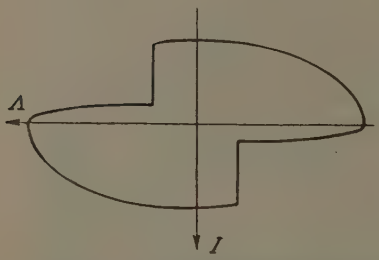


Рис. 6а. Схема динамической характеристики озонатора ток — напряжение

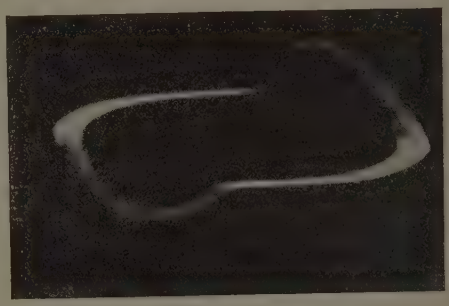


Рис. 6б. Осциллограмма динамической характеристики озонатора ток— напряжение

напряжения, причем наклон полученной прямой будет определяться общей емкостью озонатора (отрезок OA на рис. 3б). Такой ход изменения заряда будет происходить до значения напряжения, равного критическому (напряжение на разрядном промежутке в этот момент равно напряжению горения разряда $V_г$ — отрезок OH), а заряд на электродах озонатора будет равен $Q = V_{крит}C_{общ}$. В этот момент в озонаторе возникает разряд. При дальнейшем росте напряжения на озонаторе напряжение на разрядном промежутке остается постоянным (равным $V_г$), и, следовательно, заряд будет возрастать прямо пропорционально напряжению и емкости барьеров озонатора (прямая AB). При достижении максимального значения напряжения разряд в озонаторе прекращается (точка B), величина заряда в этот момент будет равна $Q' = (V_0 - V_г)C_б$. После точки B величина заряда на электродах будет уменьшаться, причем это уменьшение будет происходить прямо пропорционально изменению напряжения и емкости озонатора (прямая BC). Уменьшение заряда будет происходить до тех пор, пока напряжение на разрядном промежутке не достигнет значения $-V_г$ (точка C). В этот момент в озонаторе возникает разряд и дальнейшее изменение величины заряда будет опять происходить пропорционально емкости диэлектрических барьеров (прямая CD) до тех пор, пока напряжение на озонаторе не достигнет значения $-V_0$ (точка D). В точке D разряд снова прекращается и в дальнейшем заряд изменяется пропорционально общей емкости озонатора (прямая DF). В точке F напряжение на разрядном промежутке становится равным $+V_г$, разряд снова возникает и изменение заряда будет происходить по прямой FB пропорционально емкости диэлектрических барьеров. При дальнейших периодических изменениях напряжения цикл будет периодически повторяться за исключением отрезка OA, соответствующего переходным процессам при установлении стационарного режима работы озонатора.

Таким образом динамическая характеристика озонатора заряд — напряжение имеет вид параллелограмма. Толщина параллелограмма (отрезок *GH*) равна удвоенному значению напряжения горения разряда. Высота параллелограмма, очевидно, определяется амплитудой напряжения на озонаторе. Фотография осциллограммы подобной характеристики приведена на рис. 3а.

ВЫВОДЫ

1. На основании факта постоянства напряжения на разрядном промежутке озонатора, установленного путем рассмотрения статических вольтамперных характеристик и осциллограмм динамических характеристик заряд — напряжение, предложена эквивалентная схема озонатора при существовании разряда в виде двух конденсаторов, соединенных между собой источником постоянной э. д. с. с переменными знаками в различных полупериодах приложенного к озонатору переменного электрического напряжения. На основании этой эквивалентной схемы развита теория прохождения электрического тока через озонатор, позволяющая объяснить вид осциллограмм кривых тока, протекающего через озонатор.

2. Выведены уравнения, позволяющие рассчитывать мгновенные значения тока, протекающего через озонатор, мгновенные значения напряжения на разрядном промежутке и на диэлектрических барьерах озонатора.

3. Выведены уравнения для определения момента возникновения и прекращения разряда в озонаторе в течение периода напряжения на зажимах озонатора. Теория также дает объяснение, в хорошем согласии с опытом, динамических характеристик озонатора: ток — напряжение и заряд — напряжение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
29. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов, Журн. физ. химии, 31, 896, 1957.
2. A. Klemens, H. Hintenberg, H. Hofner, Zs. Elektrochem., 43, 708, 1937.
3. E. Warburg, L. Leithauser, Ann. d. Phys., 28, 1, 1909.
4. R. Lunt, Phil. Mag., 2, 314, 1926.
5. T. Manley, Trans. Elektrochem. Soc., 84, 83, 1944.
6. Е. Н. Пицхелаури, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1942.
7. E. Warburg, Verhand. d. Deut. Phys. Ges., 5, 382, 1903.

THE ELECTRICAL THEORY OF OZONIZERS

II. THEORY OF THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF OZONIZERS

Yu. M. Emelyanov and *Yu. V. Fillipov* (*Moscow*)

Summary

The electrical theory of ozonizers developed provides the means for explaining the processes of current flow through the ozonizer. Equations have been derived for calculating the instantaneous values of the current flowing through the ozonizer and of the potentials at its dielectric barriers and discharge space. The theory permits explanation of the shape of the current-voltage and charge-voltage oscillograms of the dynamic characteristics of the ozonizer.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. И. Папко

Как известно, в химической кинетике определение порядка реакции не дает однозначного ответа на вопрос о механизме исследуемой реакции, но несомненно является необходимой ступенью кинетического изучения той или иной реакции.

Литературные данные по окислению аммиака озоном в водных растворах очень скудны и не содержат сведений по кинетике реакции. Впервые взаимодействие озона и аммиака наблюдал Шенбейн [1]. Кариус [2] пытался установить механизм взаимодействия аммиака и озона в водных растворах. По его наблюдениям окисление аммиака идет с образованием нитрита аммония и перекиси водорода. В дальнейшем перекись водорода окисляет нитрит аммония в нитрат.

Илосвай [3] повторил до мельчайших подробностей опыты Кариуса, но обнаружить перекись водорода ему не удалось.

Штрекер и Тинеман [4] пропускали озонированный кислород через жидкий аммиак, а также через 25- и 50%-ные растворы его. Образовавшийся после испарения избытка аммиака белый продукт содержал 98% нитрата и 2% нитрита аммония. Жидкий аммиак поглощал озон полностью, а 25- и 50%-ные растворы извлекали лишь 15 и 17% озона соответственно.

Не ставя перед собой задачи изучения механизма реакции окисления аммиака озоном в водном растворе во всей полноте (малая растворимость озона не позволяет получить промежуточные продукты в значительных количествах), настоящая работа имела своей целью определение энергии активации и порядка реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение порядка реакции. Скорость взаимодействия аммиака и озона, растворенных в воде, оказалась так велика, что уже через 3 мин. после смешивания 0,5%-ного раствора аммиака и воды, насыщенной озоном при 25° С, нельзя было обнаружить и следов озона. По этой причине обычные методы исследования кинетики (отбор проб и т. п.) оказались непригодными.

Из известных в литературе методов исследования быстротекущих химических реакций мы остановились на струйном методе [5—9], позволявшем провести необходимые измерения. В имевшиеся конструкции были внесены существенные изменения, устранявшие недостатки и облегчавшие работу на установке.

Подробное описание установки приведено в [10].

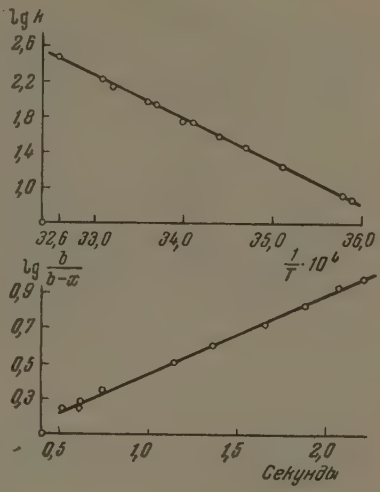
Исследование кинетики струйным методом сводится к тому, что находящиеся в 5-*л* склянках Вульфа (в свою очередь, находящихся в термостате) растворы аммиака и озона сифонируются и смешиваются. Смесь пропускается через реакционную трубочку и попадает в фиксирующий раствор серной кислоты. Время нахождения смеси в реакционной трубочке и является временем взаимодействия реагирующих веществ.

Концентрация аммиака превышала концентрацию озона во много раз, что позволяло считать концентрацию его (аммиака) постоянной и вести расчет k по формуле

$$k = \frac{2{,}303}{at} \lg \frac{b}{b-x}.$$

Поскольку для определения величины x каждый раз ставился новый опыт, причем концентрация аммиака от опыта к опыту изменялась, расчет k производился по формуле, содержавшей начальную концентрацию аммиака a.

Определение концентрации озона (начальной и конечной) велось при помощи ортотолидинового метода [11, 12]. Классический способ при помощи йодистого калия давал очень неточные результаты вследствие окисления KJ кислородом воздуха.



Озон, растворенный в воде, разлагается с заметной скоростью. Разложение его во времени имеет линейный характер (подчиняется уравнению первого порядка). Это было выяснено постановкой специального опыта и подтверждено литературными данными [13].

Такой характер разложения озона позволял легко находить необходимые поправки при определении исходных концентраций озона для отобранных проб. Полученные данные, приведенные в табл. 1 и на рисунке (нижняя часть) показывают, что реакция аммиака с озоном, протекающая в водном растворе, является реакцией второго порядка.

Определение энергии активации. Тем же струйным методом и на той же установке была определена энергия активации исследуемой реакции. Температура в термостате поддерживалась с точностью $\pm 0{,}05°$ С и изменялась в пределах от 6 до 33° С. Дальнейшее повышение температуры было невозможно из-за слишком быстрого разложения озона.

Определение температуры реакционной смеси производилось медь-константановой термопарой в месте смешивания вытекающих из склянок Вульфа растворов и после реакционной трубочки. Спай термопары был покрыт водонепроницаемым лаком и после измерения температуры термопара удалялась. Поэтому металл термопары не мог оказать какого-либо влияния на реакцию.

Таблица 1

Определение порядка реакции

Концентр. аммиака a, моль/л	Время t, сек.	at	$\frac{2{,}203}{at}$	Концентр. озона: исходная $b\cdot 10^4$, моль/л	Концентр. озона: остаточн. $(b-x)\cdot 10^4$, моль/л	$\frac{b}{b-x}$	$\lg\frac{b}{b-x}$	$k=\frac{2{,}203}{at}\times\lg\frac{b}{b-x}$
0,0264	0,51	0,0135	170,59	0,60	0,35	1.72	0,236	40,26
0,0301	0,58	0,0175	131,60	0,58	0,29	2,00	0,301	39,61
0,0240	0,61	0,0146	157,74	0,58	0,32	1,81	0,258	40,70
0,0264	0,61	0,0161	143,04	0,56	0,30	1,87	0,272	38,91
0,0270	0,74	0,0200	115,15	0,39	0,18	2,17	0,336	38,69
0,0270	1,14	0,0308	74,77	0,32	0,10	3,20	0,505	37,76
0,0264	1,36	0,0359	64,15	0,42	0,11	3,81	0,581	37,27
0,0264	1,54	0,0407	56,58	0,47	0,09	5,22	0,718	40,62
0,0264	1,96	0,0517	44,55	0,51	0,06	8,50	0,929	41,39
0,0270	2,07	0,0559	41,20	0,34	0,04	8,50	0,929	38,27
0,0264	2,21	0,0583	39,50	0,38	0,04	9,50	0,978	38,63

Концентрация аммиака, так же как и при определении порядка реакции, всегда превышала концентрацию озона. Расчет k по приведенному выше уравнению показал, что и в этом случае порядок реакции не меняется во всем интервале исследованных температур. Экспериментальные данные приведены в табл. 2. Рисунок (верхняя часть) показывает, что в исследованном интервале температур зависимость k от $1/T$ удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Проведенные расчеты дали следующие результаты: $E = 22\,300$ *кал/моль* и $2{,}303 \lg k = -\frac{11231}{T} + 42{,}27$.

Таблица 2

Зависимость $\lg k$ от обратной температуры ($1/T$)

Температура °C	Температура °K	$1/T \cdot 10^4$	k	$\lg k$	Температура °C	Температура °K	$1/T \cdot 10^4$	k	$\lg k$
33,6	306,6	32,6	300,29	2,477	18,5	291,5	34,3	40,70	1,610*
29,3	302,3	33,1	166,97	2,223	18,5	291,5	34,3	41,39	1,617*
29,3	302,3	33,1	171,00	2,233	15,3	288,3	34,7	26,12	1,417
29,0	302,0	33,1	168,50	2,277	11,9	284,9	35,1	17,07	1,232
28,4	301,4	33,2	138,98	2,143	11,8	284,8	35,1	17,37	1,240
24,8	297,8	33,6	92,12	1,964	6,2	279,2	35,8	8,27	0,918
23,5	296,5	33,7	81,64	1,912	6,1	279,1	35,8	7,92	0,899
23,8	296,8	33,7	85,81	1,934	5,9	278,9	35,9	7,32	0,865
19,9	292,9	34,1	55,46	1,744					

* См. табл. 1.

Следует обратить внимание на относительно большое значение энергии активации. Высокая скорость реакции в этих условиях, очевидно, обусловлена большой величиной предэкспоненциального множителя. Расчет показывает, что он ненормально велик и имеет значение порядка 10^{18}.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции окисления аммиака озоном в водных растворах струйным методом.

2. Установлено, что окисление аммиака озоном в водных растворах является реакцией второго порядка.

3. Зависимость логарифма k от обратной температуры носит линейный характер и выражается следующим уравнением: $2{,}303 \lg k = -\frac{11231}{T} + 42{,}27$.

4. Энергия активации исследуемой реакции оказалась равной 22 300 *кал/моль*. Предэкспоненциальный множитель ненормально велик, что указывает на большую величину энтропии активации процесса.

Московский институт
инженеров транспорта
Москва

Поступила
1. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. C. F. Schonbein, J. prac. Chem., 82, 231, 1861.
2. Carius, Ber., 7, 1481, 1874.
3. L. Ilosway, Ber., 27, 3500, 1894.
4. W. Strecker u. H. Thienemann, Ber., 53, 2096, 1920.
5. H. Hartrige a. F. W. Rougton, Proc. Roy. Soc. (A), 104, 376, 1923. R. N. Saal, Rec. Trav. chim., 47, 264, 1928.

7. H. Schmid, Zs. phys. Chem., 141, 41, 1929.
8. L. E. Dodd, Journ. phys. Chem., 31, 1761, 1928.
9. F. W. Rougton, Proc. Roy. Soc. (A), 126, 470, 1930.
10. Л. А. Николаев и С. И. Папко, Журн. физ. химии, 29, 1113, 1955.
11. F. Zehender, Mitt. Geb. Lebensmit. Hyg., 43, 144, 1952.
12. F. Zehender, W. Stumm, Mitt. Geb. Lebensmitt. Hyg., 44, 2, 206, 1953.
13. W. Stumm, Helv. chim. Acta, 37, 773, 1953.

KINETICS OF THE OXIDATION OF AMMONIA IN AQUEOUS SOLUTIONS BY OZONE

S. I. Papko (Moscow)

Summary

The kinetics of the interaction between ammonia and ozone in aqueous solutions were studied by a stream method. The reaction was found to be of the second order. The energy of activation of the reaction was shown to have a value of 22300 cal mole.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ЭЛЕКТРОННО-ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Ф. Ф. Файзуллин, А. Г. Шарагин и Э. Д. Кочман

В опубликованных в различное время работах было приведено несколько схем, в которых для записи электродных процессов использовался катодный осциллограф. Одно из первых исследований в этой области принадлежит Хиклингу [1], применившему осциллографический метод для изучения анодного поведения ряда металлов.

Осциллографическая установка, предложенная Хиклингом и усовершенствованная в дальнейшем Ф. Ф. Файзуллиным и Р. Ш. Нигматуллиным [2], состояла в основном из тиратронного генератора пилообразного напряжения, используемого для горизонтальной развертки электронного луча, и усилителя постоянного тока. В описанной схеме последовательно соединенные электролитическая ячейка и конденсатор постоянной емкости присоединялись параллельно тиратрону. Благодаря этому исследуемый электрод подвергался попеременно то анодной, то катодной поляризации, причем при прямом и обратном ходе (т. е. при заряде и разряде конденсатора) через ячейку проходило одинаковое количество электричества. Так как разряд конденсатора через тиратрон происходил почти мгновенно, то время обратного хода электронного луча было ничтожно мало по сравнению с прямым ходом, и вследствие этого равновесие в приэлектродном слое в некоторых случаях не достигалось.

В настоящей статье даются описание и принцип работы осциллографической установки, свободной от отмеченного выше недостатка. По предлагаемой схеме (рис. 1) через электролитическую ячейку при попеременной анодной и катодной поляризации электрода также проходит равное количество электричества, однако в данной установке в отличие от опубликованных ранее возможно регулирование силы тока I и при прямом, и при обратном ходе. Ввиду того что отношение $I_а/I_к$ может принимать различные значения (от $^1/_4$ до 4 при указанных на нашей схеме номиналах сопротивлений), время анодного и катодного ходов может изменяться в широких пределах.

Как известно, при использовании в качестве индикатора катодного осциллографа влияние посторонних помех сильно затрудняет применение высокочувствительных ламповых схем. Затруднения особенно велики, если измерения проводятся в высокоомных цепях, не имеющих общего заземления. Поэтому при разработке данного прибора мы умышленно пошли на некоторое усложнение схемы, стремясь по возможности исключить цепи, легко возбуждаемые посторонними помехами.

Основным узлом прибора является генератор постоянного тока ($Л_1$ $Л_2$ $Л_3$ $Л_4$), связанный с емкостью C. Эта емкость вместе с релаксационным генератором $Л_8C_2R_{25}$ на неоновой лампе МН-5 контролирует количество электричества, которое проходит в прямом и обратном направлениях через ячейку. При этом на конденсаторе C возникает напряжение, пропорциональное количеству прошедшего электричества и используемое для развертки луча по X — оси электронного осциллографа. Как видно из схемы, заряд C производится через регулируемый стабилизатор тока $Л_1Л_3$, а разряд — через второй стабилизатор тока $Л_2$, причем оба стабилизатора коммутируются анодной нагрузкой $Л_5$ полупериодного мультивибратора $Л_5Л_6$. Регулируя токи стабилизаторов при помощи сопротивлений R_{11} и R_{15}, можно одно и то же количество электричества, проходящее через ячейку, варьировать в широких временных интервалах. Уровень же заряда и разряда емкости C контролируется неоновым релаксационным генератором, который питается от катода лампы $Л_3$ и может работать в следующих двух режимах:

1) потенциал катода лампы $Л_3$ больше, чем потенциал в точке A, на величину зажигания неоновой лампы. В этом случае генерируется вспомогательное пилообразное напряжение с падающим потенциалом;

2) потенциал катода лампы $Л_3$ меньше, чем потенциал в точке A. В этом случае генерируется пилообразное напряжение с возрастающим потенциалом.

Эти противофазные пилообразные напряжения, возникающие в точке $Б$, дифференцируются на $R_{23}C_3$ и подаются на сетку закрытой лампы $Л_6$ мультивибратора. Положительные пики напряжения используются для запуска мультивибратора, отрицательные — для принудительного восстановления его устойчивого состояния. В про-

цессе срабатывания мультивибратора анодная нагрузка R_{17} лампы $Л_5$ через лампы $Л_4$ и $Л_2$ коммутирует соответственно токи заряда и разряда емкости C. Пилообразное напряжение, возникающее при этом на C, подается на катодный повторитель $Л_3$, с катода нагрузки которого (точка B на рис. 1) оно снимается уже непосредственно на

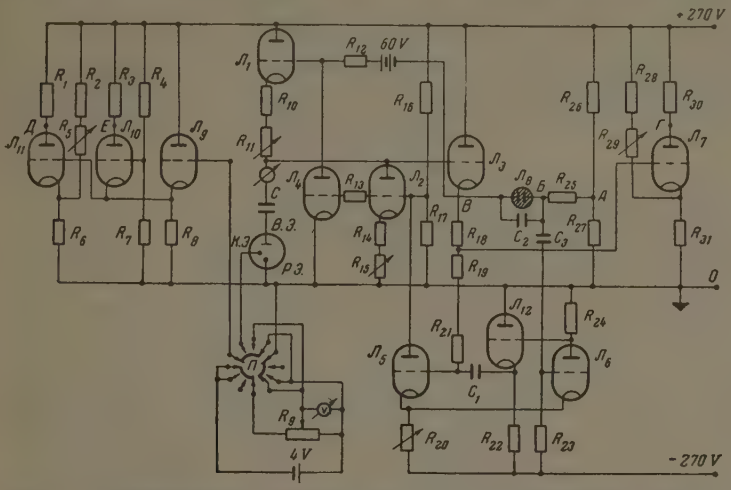


Рис. 1. Спецификация к схеме: $Л_1$—$Л_7$, $Л_9$, $Л_{12}$ — радиолампы 6Н8; $Л_{10}$, $Л_{11}$ — радиолампа 6Н9; $Л_8$ — неоновая лампа МН-5. Угольные постоянные сопротивления: R_1, R_3, R_{12}, R_{22}, R_{28} — 300 kΩ; R_2, R_{11}, R_{15} — 100 kΩ; R_4, R_{26}, R_{27} — 220kΩ; R_6— 47kΩ; R_7, R_{19}— 10kΩ; R_8 — 5,7kΩ; R_{10}, R_{14}, R_{31} — 30kΩ; R_{13}, R_{25} — 750kΩ; R_{16}— 620kΩ; R_{17}, R_{24} — 180kΩ; R_{18} — 82kΩ; R_{21} — 8,2 MΩ; R_{23} — 407kΩ; R_{30} — 820kΩ. Угольные переменные сопротивления: R_5 — 33 kΩ; R_9 —1kΩ; R_{20}—6,8kΩ; R_{29}— 470 kΩ. Конденсаторы постоянной емкости: C — 14μF; C_1 — 4μF; C_2 — 10 т. pF; C_3 —470 pF

одну из X-пластин. Часть же напряжения подается на инвертерную лампу $Л_7$ и с ее анодной нагрузки (точка $Г$) в противофазе направляется на вторую X-пластину.

Несколько слов об усилительной части прибора. Разность потенциалов, возникающая между исследуемым электродом и электродом сравнения, подается через переключатель $П$ на катодный повторитель $Л_9$, включение которого в схему было вызвано

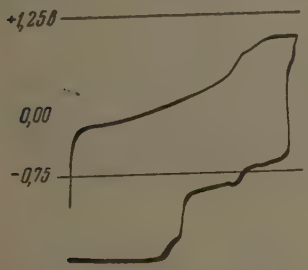


Рис. 2. Осциллограмма поляризации Cu в 1N NaOH при 15° С и плотности тока 0,005 А/см²

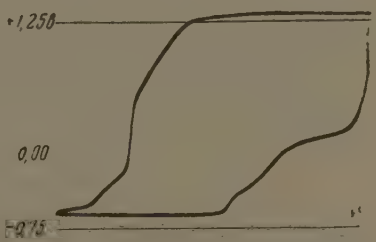


Рис. 3. Осциллограмма поляризации Pt в буферном растворе 0,2 M KH_2PO_4+ 0,2 M Na_2HPO_4 (pH = 6,8) при 25°С и плотности тока 0,002 А/см²

необходимостью уменьшить сеточные токи. С катодной нагрузки повторителя сигнал попадает на катод лампы $Л_{10}$ и на сетку лампы $Л_{11}$, представляющие собой двухтактный усилитель, и с точек $Д$ и $Е$ направляется к Y-пластинам осциллографа.

Подавая на катодный повторитель $Л_9$ при помощи потенциометра R_9 ряд известных напряжений, можно произвести градуировку осциллограммы; при этом, как видно из схемы, переключатель $П$ должен находиться во втором или третьем положении (считая по часовой стрелке в сторону от постоянных контактов).

На рис. 2 и 3 приведены характерные осциллограммы, полученные при поляризации соответственно Cu и Pt. На представленных осциллограммах видны анодные (верхние) и катодные (нижние) кривые заряжения, а также горизонтальные градуировочные линии. Так как потенциальные задержки на поляризационных кривых характеризуют различные электродные процессы, расшифровка осциллограмм не представляет особого труда. На анодной кривой Pt, например, можно наблюдать излом при потенциале +0,49 V, который соответствует образованию PtO [1] и хорошо согласуется с другими литературными данными [3].

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
19. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hickling, Trans. Farad. Soc., 41, Part 6, 333, 1945.
2. Ф. Ф. Файзуллин, Р. Ш. Нигматуллин, Уч. зап. Казанск. ун-та, общеуниверс. сборник, 116, кн. 1, 145, 1956.
3. E. S. El Wakkad (Miss), Saveda H. Emara, Journ. Chem. Soc., 2, 461, 1952.

AN ELECTRONIC OSCILLOGRAPH ARRANGEMENT FOR THE STUDY OF ELECTRODIC PROCESSES

F. F. Faizulin, A. G. Sharagin and *E. D. Kochman* (*Kazan*)

Summary

The report gives a schematic representation and describes the mode of action of an oscillographic arrangement designed for studying electrodic processes with the aid of charging curves.

The arrangement provides for the observation and photographing of both anodic and cathodic curves and for the regulation of current strength and polarization time over wide ranges.

О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ ВЫСШИХ СТЕПЕНЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

I. НОМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

А. В. Воронов

Расчет химического равновесия имеет конечной практической целью определение состава равновесной смеси. С другой стороны, он позволяет определить степень химического превращения и ее производную по температуре или давлению, знание которых, как это было показано [1], необходимо для определения ряда интегральных и дифференциальных свойств реагирующей системы.

Задача химической термодинамики при расчете равновесий обычно формулируется как задача вычисления константы равновесия. Дальнейший расчет равновесия, т. е. определение степени химического превращения и состава равновесной смеси, представляет собой задачу уже чисто математическую, так как связь между указанными величинами и константой равновесия является общеизвестной.

Однако эта последняя задача отнюдь не всегда оказывается простой. Лишь в тех случаях, когда гомогенная реакция протекает без изменения суммарного числа молекул или когда это изменение является точно двукратным, расчет равновесия сводится к решению уравнений, соответственно, первой или второй степени. Во всех остальных случаях приходится иметь дело с разнообразными уравнениями высших степеней, нередко и не разрешимыми в радикалах.

Поэтому неудивительно, что авторы многих руководств и учебных пособий по расчетам химических равновесий избегают рассмотрения реакций, связанных с решением таких уравнений. А в тех случаях, когда подобные реакции ввиду их исключительно важного технологического значения и рассматриваются, рекомендуется решать соответствующие уравнения подбором [2]. А. А. Введенский, посвятивший этому вопросу специальную главу в своей монографии [3], также рекомендует применять метод подбора в сочетании с графической интерполяцией. Правда, он же указывает, что в ряде случаев удобно пользоваться методом последовательного приближения, и приводит пример использования метода Ньютона в одном частном случае обратимой химической реакции.

О сводимости решения уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий в эквивалентных смесях, к решению трехчленного уравнения типа: $ax^{\nu} + x - 1 = 0$. Затруднения в выборе наиболее удобного метода решения уравнений, возникающих при расчете химических равновесий, обусловлены прежде всего разнообразием этих уравнений. Задача существенно облегчилась бы, если бы удалось все эти уравнения свести к какой-нибудь единой алгебраической форме.

Покажем, что такое сведение возможно, по крайней мере, для наиболее важного случая эквивалентной смеси реагирующих веществ.

Любая обратимая химическая реакция может быть изображена уравнением общего вида

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots + n_jA_j + \ldots \rightleftarrows m_1B_1 + m_2B_2 + \ldots + m_iB_i + \ldots, \qquad (1)$$

где A_1, A_2 и т. д. изображают исходные вещества, B_1, B_2 и т. д. — продукты реакции; n_1, n_2, n_j, m_1, m_2, m_i являются стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции.

Константа равновесия этой реакции, выраженная через равновесные мольные доли N_i продуктов реакции и N_j исходных веществ, изображается уравнением:

$$K = \frac{\Pi N_i^{m_i}}{\Pi N_j^{n_j}}, \qquad (2,$$

где символы произведений П в числителе и знаменателе распространяются в случае гомогенной реакции на мольные доли всех веществ, участвующих в реакции. В случае гетерогенной реакции из этих произведений исключаются мольные доли твердых веществ, а иногда и жидких веществ, в соответствии с правилами, указываемыми химической термодинамикой. В связи с последним обстоятельством отметим, что здесь не рас-

сматриваются такие гетерогенные реакции, у которых подлежат исключению из (2) мольные доли всех исходных веществ или, напротив, — всех продуктов реакции, так как расчет равновесия в этом случае не приводит к решению уравнений высших степеней.

Если для проведения реакции была взята эквивалентная смесь исходных веществ, а к моменту равновесия степень превращения их в продукты реакции выражалась величиной α, то для мольных долей N_i и N_j справедливы уравнения:

$$N_i = \frac{m_i \alpha}{\Sigma n_j (1-\alpha) + \Sigma m_i \alpha}, \tag{3}$$

и

$$N_j = \frac{n_j (1-\alpha)}{\Sigma n_j (1-\alpha) + \Sigma m_i \alpha}, \tag{4}$$

где символы сумм Σ распространяются на величины, относящиеся к тем же веществам, к которым относятся произведения в (2).

Подставляя (3) и (4) в (2), после некоторых преобразований получаем

$$K = \frac{D\left(1 + \frac{n\alpha}{1-\alpha}\right)^{\Sigma n_j}}{\left(1 + \frac{1-\alpha}{n\alpha}\right)^{\Sigma m_i}}, \tag{5}$$

где введены обозначения:

$$D = \frac{\Pi m_i^{m_i}}{\Pi n_j^{n_j}} \cdot \frac{(\Sigma n_j)^{\Sigma n_j}}{(\Sigma m_i)^{\Sigma m_i}} \tag{6}$$

и

$$n = \frac{\Sigma m_i}{\Sigma n_j}. \tag{7}$$

Решение (5) относительно α может быть сведено к решению трехчленного уравнения, причем возможны два пути соответствующего преобразования.

Первый путь преобразования (5). Вводим подстановки:

$$n = \frac{\Sigma m_i}{\Sigma n_j} = \frac{1}{\nu}, \tag{8}$$

$$\sqrt[\Sigma m_i]{\frac{K}{D}} = a, \tag{9}$$

$$\alpha = \frac{\nu(1-x)}{\nu(1-x) + x}, \tag{10}$$

что после небольших преобразований приводит (5) к виду:

$$ax^{\nu} + x - 1 = 0. \tag{11}$$

Второй путь преобразования (5). Вводим подстановки:

$$\sqrt[\Sigma n_j]{\frac{D}{K}} = A, \tag{12}$$

$$\alpha = \frac{X}{1 + n - nX}, \tag{13}$$

что с учетом (7) приводит (5) к виду:

$$AX^n + X - 1 = 0. \tag{14}$$

Таким образом решение (5) может быть сведено к решению трехчленных уравнений (11) или (14), имеющих одинаковую алгебраическую форму, но отличающихся значениями коэффициента и показателя степени у неизвестного в первом члене. Действительно, приняв во внимание, что в предыдущих уравнениях величины Σn_j, Σm_i, D и K всегда положительны, на основании сопоставления (9) и (12) заключаем, что если $a > 1$, то $A < 1$, и наоборот. Поэтому надлежащим выбором пути преобразования (5) всегда можно получить трехчленное уравнение с коэффициентом, при степени неизвестного меньшим или равным единице.

Аналогичные выводы можно сделать в отношении степеней ν и n.

Изложенные обстоятельства существенно облегчают разработку методов приближенных решений трехчленных уравнений вышеуказанного типа.

В заключение выясним, какие корни (11) и (14) имеют физический смысл, и, следовательно, подлежат отысканию.

Для степени химического превращения, очевидно, справедливо соотношение:

$$0 \leqslant \alpha \leqslant 1 \tag{15}$$

Подставляя сюда значение α из (10), получаем

$$0 \leqslant \frac{\nu(1-x)}{\nu(1-x)+x} \leqslant 1, \tag{16}$$

где, согласно (8), $\nu = \Sigma n_j / \Sigma m_i > 0$.

Обратим внимание, что знаменатель в среднем члене (16) не может быть равным нулю, так как это обратило бы указанный член в $+\infty$ или $-\infty$ (в зависимости от числового значения ν) и, следовательно, нарушило само соотношение (16).

Допустим теперь, что знаменатель $\nu(1-x)+x<0$. Тогда, умножая все части (16) на этот знаменатель и поменяв знаки неравенств, получим

$$0 \geqslant \nu(1-x) \geqslant \nu(1-x)+x.$$

Из левой части этого двойного соотношения получаем $x \geqslant 1$, а из правой части получаем $0 \geqslant x$. Но эти два следствия не совместимы. Поэтому приходится заключить, что допущение об отрицательном значении знаменателя в (16) является неверным.

Таким образом остается единственно возможное заключение, что знаменатель $(1-x)+x>0$. Учитывая это и умножая все части (16) на указанный знаменатель, получим

$$0 \leqslant \nu(1-x) \leqslant \nu(1-x)+x.$$

Из левой и правой части этого двойного соотношения получаем

$$0 \leqslant x \leqslant 1. \tag{17}$$

Совершенно аналогичным образом из (15) в сочетании с (13) можно вывести, что

$$0 \leqslant X \leqslant 1. \tag{18}$$

Соотношения (17) и (18) определяют характер тех корней (11) и (14), которые имеют физический смысл и, следовательно, подлежит определению приближенными методами.

Применение номограммы из выравненных точек для решения трехчленных уравнений типа: $ax^\nu + x - 1 = 0$. Решение алгебраически однотипных уравнений (11) и (14) $ax^\nu + x - 1 = 0$ и $AX^n + X - 1 = 0$ не вызывает затруднений в тех случаях, когда степени их выражаются числами 1, 2 и $^1/_2$. Во всех остальных случаях решение их в радикалах либо весьма громоздко, либо вообще невозможно, и потому здесь приходится прибегать к приближенным методам.

Наиболее быстрым и простым путем приближенного решения является применение подходящей номограммы, позволяющей сразу определить нужный корень с точностью, достаточной для тех многочисленных случаев, когда константа химического равновесия и связанные с ней коэффициенты a и A в (11) и (14) известны довольно приближенно. В более редких случаях, когда эти величины известны сравнительно точно, приближенный корень, найденный по номограмме, целесообразно улучшать одним из аналитических методов приближения.

Номографический метод определения числовых значений различных функций к настоящему времени уже получил широкое применение в физической химии [4]. Отсутствие же номограмм для расчета химических равновесий, по-видимому, объясняется тем, что до сих пор не предполагалось, что разнообразные уравнения, возникающие при расчете равновесий, могут быть сведены к единой и простой форме трехчленного уравнения.

В настоящее время уже разработаны методы построения номограмм для решения трехчленных уравнений общего вида с двумя переменными коэффициентами, но с постоянными значениями степеней [5]. Предложена также готовая номограмма такого типа для ряда степеней [6]. Но эта номограмма не охватывает всех нужных нам степеней и, что главное, дает совершенно недостаточную точность определения корня в интересующем нас интервале $0 \leqslant x \leqslant 1$, где не удается надежно определить даже первую значащую цифру результата.

Возможен иной подход при номографировании (11) на основе использования того обстоятельства, что в этом уравнении содержится лишь один переменный коэффициент a. Поэтому здесь наряду с a и x в качестве третьей переменной можно принять степень уравнения ν. Соответствующая анаморфоза (11), приводящая его к виду, позволяющему построить номограмму из выравненных точек, легко осуществляется следующим образом:

$$ax^\nu + x - 1 = 0; \quad ax^\nu = 1 - x, \quad \lg a + \nu \lg x = \lg(1-x),$$

откуда

$$\nu \lg x + (-\lg a)(-1) + [-\lg(1-x)] = 0 \tag{19}$$

Сопоставление (19) с номографируемыми уравнениями различных классов [5] показывает, что оно принадлежит к уравнениям четвертого номографического порядка канонической формы Коши, и, в соответствии с этим, решение его может быть дано номограммой из выравненных точек первого жанра.

Соответствующая простейшая форма уравнения Соро, пригодная для построения номограммы (19), имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \nu \\ 1 & 1 & -\lg a \\ 1 & \dfrac{1}{1-\lg x} & -\dfrac{\lg(1-x)}{1-\lg x} \end{vmatrix} = 0. \qquad (20)$$

В этом уравнении второй и третий элементы каждого из трех рядов определителя выражают координаты x_i' и y_i' соответственно трех шкал номограммы, т. е. дают уравнения этих шкал в параметрической форме.

Номограмма, построенная непосредственно по (20), не оказывается, однако, достаточно удобной для решения (11) в интересующих нас интервалах изменения переменных a, ν и x. В связи с этим возникла необходимость в ее преобразовании.

Многочисленные попытки аффинных и коллинеарных преобразований этой номограммы привели к заключению, что наиболее подходящий вид номограммы получается при преобразовании элементов определителя в (20), выражающих координаты x_i' и y_i' точек шкал первоначальной номограммы, по следующему общему закону:

$$x_i = 1{,}5\,B\,\frac{1-0{,}82\,x_i'}{1-0{,}64\,x_i'+y_i'}; \qquad (21)$$

$$y_i = B\,\frac{0{,}36\,x_i'}{1-0{,}64\,x_i'+y_i'}, \qquad (22)$$

где x_i и y_i выражают координаты точек шкал преобразованной номограммы, а значение величины B выбирается в зависимости от желательного масштаба номограммы.

В соответствии с (21) и (22) уравнение (20) преобразуется к виду:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1{,}5\,B\dfrac{1}{\nu+1} & 0 \\ 1 & 1{,}5\,B\,\dfrac{0{,}18}{0{,}36-\lg a} & \dfrac{0{,}36\,B}{0{,}36-\lg a} \\ 1 & 1{,}5\,B\,\dfrac{0{,}18-\lg x}{0{,}36-\lg x(1-x)} & \dfrac{0{,}36\,B}{0{,}36-\lg x(1-x)} \end{vmatrix} = 0. \qquad (23)$$

Номограмма, построенная, по этому уравнению, изображена на рисунке.

Данная номограмма позволяет непосредственно определять корни уравнений типа $ax^\nu + x - 1 = 0$ с ошибкой не более 1% для широкого интервала степеней, но только для коэффициентов $a \leqslant 1$.

Последнее обстоятельство, однако, не препятствует использованию той же номограммы и для решения уравнений с $a > 1$. В этом случае необходимо предварительно преобразовать решаемое уравнение путем введения подстановок $x = 1 - X$, $a = 1/A^\nu$ и $\nu = 1/n$, что приводит его к виду $AX^n + X - 1 = 0$. Последнее уравнение, как алгебраически сходное с (11), можно решить по той же номограмме, отсчитывая A по шкале a, n по шкале ν и X по шкале x. При этом решение здесь уже оказывается возможным, так как при $a > 1$ коэффициент $A = 1/a^{1/\nu} < 1$.

Проще, однако, для избежания лишних пересчетов, уже при составлении исходного трехчленного уравнения по данным химического равновесия использовать тот из двух путей преобразования (5), описанных в предыдущем разделе, который сразу приводит к значению коэффициента, меньшему или равному единице, т. е. дает либо $a \leqslant 1$ в (11), либо $A \leqslant 1$ в (14).

Поясним это следующим примером.

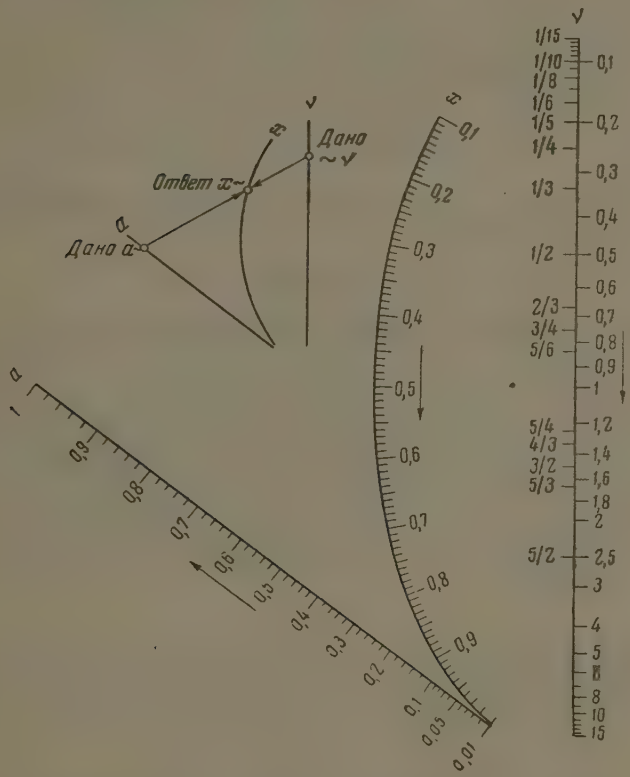
З а д а ч а. Для реакции циклизации нормального гексана

$$C_6H_{14} = C_6H_6 + 4H_2,$$

согласно термодинамическим расчетам, при температуре 700° К выраженная через равновесные парциальные давления константа равновесия

$$K_p = \frac{p_{C_6H_6}\,p_{H_2}^4}{p_{C_6H_{14}}} = 1{,}25\cdot 10^3.$$

Определим степень превращения гексана при указанной температуре и общем давлении $P_1 = 20$ *ата*, а также при общем давлении $P_2 = 10$ *ата*, считая в обоих случаях смесь газов идеальной.



Номограмма для решения уравнения $ax^\nu + x - 1 = 0$ при $a \leqslant 1$. В случае $a > 1$ исходное уравнение предварительно преобразуется путем введения подстановок $x = 1 - X$, $a = 1 / A^\nu$ и $\nu = 1 / n$ к виду $AX^n + X - 1 = 0$, решаемому по той же номограмме, причем A отсчитывается по шкале a, n — по шкале ν и X по шкале x. Слева дана схема пользования номограммой

Решение. 1). Используя известную из термодинамики связь констант равновесия K и K_p, выражаемую уравнением $K = K_p P^{\Sigma n_j - \Sigma m_i}$, где в нашем примере $\Sigma n_j - \Sigma m_i = 1 - 5 = -4$, находим значение K для обоих случаев:

при $P_1 = 20$ *ата*, $K_1 = 1{,}25 \cdot 10^3 \cdot 20^{-4} = 0{,}00781$,

при $P_2 = 10$ *ата*, $K_2 = 1{,}25 \cdot 10^3 \cdot 10^{-4} = 0{,}125$.

2). Используя (6), определяем D:

$$D = \frac{\Pi m_i^{m_i}}{\Pi n_j^{n_j}} \cdot \frac{(\Sigma n_j)^{\Sigma n_j}}{(\Sigma m_i)^{\Sigma m_i}} = \frac{1^1 \cdot 4^4}{1^1} \cdot \frac{1^1}{5^5} = \frac{4^4}{5^5} = 0{,}08192.$$

3). Так как $K_1 < D$, то для случая $P_1 = 20$ *ата* используем (11), т. е. $ax^\nu + x - 1 = 0$, в котором, согласно (9) и (8),

$$a = \sqrt[\Sigma m_i]{\frac{K_1}{D}} = \sqrt[5]{\frac{0{,}00781}{0{,}08192}} = 0{,}625 \text{ и } \nu = \frac{\Sigma n_j}{\Sigma m_i} = \frac{1}{5} = 0{,}2.$$

Таким образом решению подлежит уравнение $0{,}625\,x^{0,2} + x - 1 = 0$, корень которого находим по номограмме: $x = 0{,}464$. Отсюда и из (10) определяем степень превращения:

$$\alpha = \frac{\nu(1-x)}{(1-x)+x} = \frac{0{,}2\,(1-0{,}464)}{0{,}2\,(1-0{,}464)+0{,}464} = 0{,}188 = 18{,}8\%.$$

4). Так как $K_2 > D$, то для случая $P_2 = 10$ *ата* используем (14), т. е $AX^n + X - 1 = 0$, в котором, согласно (12) и (7),

$$A = \sqrt[\Sigma n_j]{\frac{D}{K_2}} = \frac{0{,}08192}{0{,}125} = 0{,}655 \quad \text{и} \quad n = \frac{\Sigma m_i}{\Sigma n_j} = \frac{5}{1} = 5.$$

Таким образом здесь необходимо решить уравнение пятой степени $0{,}655\,X^5 + X - 1 = 0$, корень которого находим по номограмме: $X = 0{,}794$. Отсюда и из (13) определяем степень превращения

$$\alpha = \frac{X}{1+n-nX} = \frac{0{,}794}{1+5-5\cdot 0{,}794} = 0{,}391 = 39{,}1\%.$$

Как видно из приведенных примеров, точность определения корней уравнений по номограмме и точность определения α примерно соответствует точности исходных данных, т. е. K_p^*.

В тех сравнительно редких случаях, когда константа равновесия K_p дана с большей степенью точности и, следовательно, желательно более точное определение x (или X) и α, целесообразно корень уравнения, найденный по номограмме, принять в качестве грубо приближенного значения корня x_0 и в дальнейшем улучшать его до необходимой степени точности одним из аналитических методов приближения [7]. Использование для той же цели номографического метода оказалось бы слишком громоздким, так как потребовало бы построения и использования целого ряда номограмм.

При значениях $a < 0{,}01$, что отвечает значению $x > 0{,}99$, на номограмме отсутствует шкала для определения x. В этом случае приближенное значение корня x_0 можно найти по уравнению:

$$x_0 = 1 - a, \tag{24}$$

которое дает несколько заниженное значение корня, т. е. $x_0 < x$. Однако, используя метод итерации, можно показать, что для относительной ошибки в определении корня по (24) при малых значениях a справедливо соотношение:

$$\frac{x - x_0}{x} < \frac{a}{1-a}\left[1-(1-a)^{\nu}\right], \tag{25}$$

из которого следует, что даже при $a = 0{,}01$ и $\nu = 10$ указанная ошибка составляет менее 0,1% от истинного значения корня и эта ошибка быстро уменьшается при уменьшении и ν.

Следует, правда, иметь в виду, что при пересчете x_0, по величине близкого к единице, на α с использованием (13) или, в особенности, (10) ошибка в определении последней величины оказывается уже относительно большей. Поэтому при получении более точного результата необходимо предварительно уточнить значение корня x_0, найденное по (24), для чего в данном случае (т. е. при очень малых значениях a) удобно воспользоваться формулой итерации:

$$x_{i+1} = 1 - a x_i^{\nu}, \tag{26}$$

где x_i — относительно грубое значение корня, например x_0; x_{i+1} — более точное значение корня.

Формула (26) пригодна также для оценки достигнутой точности в определении корня, так как истинное значение корня всегда лежит между значениями x_i и x_{i+1}.

Необходимо, однако, отметить, что непосредственно для целей приближения к истинному значению корня (26) пригодна лишь при соблюдении условия:

$$a\nu x^{\nu-1} = \frac{\nu(1-x)}{x} < 1,$$

которое как раз хорошо соблюдается в только что рассмотренном случае, когда $a < 0{,}01$ и $x > 0{,}99$, так как в практике расчета химических равновесий не приходится иметь дело с $\nu > 10$.

---

* Применяя метод итерации, можно показать, что истинные значения корней x и X в двух приведенных примерах лежат в границах, определяемых следующими соотношениями: $0{,}46400 > x > 0{,}46398$ и $0{,}79388 > X > 0{,}79346$.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что решение разнообразных уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий в эквивалентных смесях реагирующих веществ, всегда может быть сведено к решению трехчленного уравнения типа $ax^{\nu} + x - 1 = 0$ с коэффициентом перед степенью, равным или меньшим единицы.

2. Показано, что имеющие физический смысл корни этого уравнения удовлетворяют условию: $0 \leqslant x \leqslant 1$.

3. Предложена номограмма из выравненных точек для решения указанного уравнения и приведены примеры ее использования.

4. Предложен аналитический путь решения того же уравнения для малых значени коэффициента a, не охватываемых номограммой.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 15. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронов, Журн. физ. химии, 29, 1771, 2120, 1955.
2. М. Х. Карапетянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, М.— Л. 1953, стр. 279, 286 и др.
3. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, Л.— М., 1949, стр. 153.
4. Г. В. Виноградов и А. И. Красильщиков, Атлас номограмм по физической химии, ГИТТЛ, М.— Л., 1940.
5. Н. А. Глаголев, Теоретические основы номографии, ОНТИ, М.— Л., 1936, стр. 107.
6. Е. Янке и Ф. Эмде, Таблицы функций, с формулами и кривыми, ГИТТЛ, М.— Л., 1949, стр. 406.
7. И. Н. Бронштейн и К. А. Семендяев, Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов, ОГИЗ, М.— Л., 1948.

THE APPROXIMATE SOLUTION OF CERTAIN HIGHER DEGREE EQUATIONS ARISING IN CALCULATIONS OF CHEMICAL EQUILIBRIUM

A. V. Voronov (*Kharkov*)

Summary

It has been shown that the solution of various equations of higher degree arising in calculations of chemical equilibria in equivalent mixtures of reactants may always be reduced to a three-membered equation of the type $ax^{\nu} + x - 1 = 0$ with the coefficient of the power term equal to or less than unity. The roots of the equation having physical significance have been shown to satisfy the condition $0 \leqslant x \leqslant 1$. A nomograph based on the smoothened values has been proposed for solving the above equation and examples have been produced of its use. An analytical procedure for solving the equation has also been given for small values of the coefficient and not covered by the nomograph.

ИЗМЕРЕНИЕ ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНОК ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ВОДЫ, МЕЧЕННОЙ ТРИТИЕМ

Э. Э. Финкель

В последние годы применение синтетических материалов в качестве оболочек для проводов и кабелей непрерывно расширяется, поэтому большое значение приобретает вопрос об их влагопроницаемости. Измерение влагопроницаемости удобнее вести не на готовых оболочках, а на пленках из соответствующего материала.

Наиболее распространенным методом измерения коэффициента влагопроницаемости синтетических пленок является манометрический [1], сущность которого сводится к следующему. Образец вакуумно плотно зажимается между двумя половинами диффузионной ячейки, которая затем эвакуируется. Одна половина ее соединяется с резервуаром, содержащим тщательно обезгаженную воду, а другая — с манометром Мак-Леода. Пары воды, диффундирующие сквозь образец из одной половины ячейки (в которой давление их поддерживается на требуемом уровне) в другую (предварительно эвакуированную), вызывает в последней повышение давления, которое измеряется манометром. Получающаяся зависимость возрастания давления продиффундировавших водяных паров от времени позволяет рассчитать коэффициент влагопроницаемости по формуле, представляющей собой закон Фика для одномерного стационарного процесса:

$$P = \frac{Md}{S\Delta pt}, \qquad (1)$$

где P — коэффициент влагопроницаемости в *г/см мм* рт. ст. *час*; M — масса продиффундировавшего пара в *г*; d — толщина образца в *см*; S — сечение потока диффузии в *см*^{2}; Δp — разность давлений по обе стороны образца в *мм* рт. ст.; t — время натекания паров сквозь образец в часах.

Описанный метод обладает рядом существенных недостатков, ограничивающих точность измерений (разброс в пределах целого порядка) и обусловливающих значительную длительность испытаний (несколько недель).

Низкая точность измерений коэффициента влагопроницаемости манометрическим методом связана с двумя обстоятельствами:

1) для измерения давления водяных паров (конденсирующихся) применяется манометр компрессионного типа;

2) по мере диффундирования водяных паров сквозь образец давление их в предварительно эвакуированной части ячейки возрастает, т. е. меняется разность давлений по обе стороны образца, и, следовательно, меняется градиент концентрации влаги по толщине образца; изменение же градиента концентрации со временем означает, что в процессе опыта не соблюдаются условия стационарного потока диффузии, в то время как расчет производится по формуле (1).

Длительность испытания образца вытекает из самого принципа измерения.

Действительно, для получения приемлемой точности в определении массы продиффундировавших сквозь образец паров по создаваемому ими давлению необходимо, чтобы последнее было значительно больше, чем повышение давления в системе за счет побочных причин: натекание установки, газоотделение образца в вакууме. Натекание установки может быть сделано достаточно малым. Для устранения же заметного газоотделения образца необходимо предварительно обезгаживать его в вакууме в течение значительного (2—6 недель) промежутка времени.

Отмеченные недостатки манометрического метода послужили отправным пунктом для разработки метода измерения коэффициента влагопроницаемости синтетических пленок при помощи воды, меченной тритием.

На рис. 1 схематически показана часть вакуумной установки, в которой непосредственно протекает исследуемый диффузионный процесс, а также некоторые детали, необходимые для понимания методики измерения.

Сосуд *1*, содержащий радиоактивную воду, через шлиф *2* и кран *3* сообщается с одной половиной диффузионной ячейки *4*, отделенной от другой ее половины *5* исследуемым образцом. Часть ячейки *5*, через кран *6* может присоединяться либо к слепому отростку *7*, либо сообщаться с вакуумной системой, к которой через кран *8* подключаются различного рода вспомогательные приборы, в том числе пробирка с абсолютным спиртом *9* и счетчик для внутреннего радиоактивного газообразного источника *10*.

Измерение активности паров воды, меченной тритием, производится путем непосредственного введения их в счетчик в качестве добавки к нормальной аргоно-спиртовой смеси. Влияние паров воды на счетную характеристику проверялось: с увеличением их давления протяженность плато счетчика сокращается, но до парциального давления 3—4 *мм* рт. ст. остается вполне пригодным для удовлетворительной работы.

Счетчики обычного цилиндрического типа с графитовым катодом применить для измерения активности паров тритированной воды не удалось вследствие большого эффекта «памяти», связанного, по-видимому, с значительной сорбцией паров активной воды сравнительно пористым графитовым покрытием. Поэтому в работе использовались счетчики цилиндрического же типа, но с внешним катодом, изготовленные из стекла с малым объемным сопротивлением (тип СБС-2), а также алюминиевые, сварные (тип СБМ-8). У этих счетчиков эффект «памяти» оказался значительно меньше и снижался практически до нуля многократной промывкой парами спирта с последующей откачкой.

Эксперимент производится следующим образом.

Вся система, показанная на рис. 1, эвакуируется, за исключением объемов, содержащих соответственно радиоактивную воду и абсолютный спирт (предварительно тщательно обезгаженные откачкой с многократным периодическим вымораживанием и последующим оттаиванием).

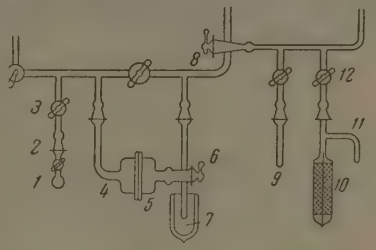


Рис. 1. Схема части вакуумной установки, предназначенной для измерения коэффициента влагопроницаемости синтетических пленок при помощи воды, меченной тритием

Счетчик *10* заполняется аргоно-спиртовой газовой смесью (20 *мм* рт. ст. C_2H_5OH и до 100 *мм* рт. ст. аргона) для проверки уровня натурального фона. Вакуумная система сконструирована таким образом, что диффузионная ячейка *4* — *5* и другие элементы, необходимые для проведения опыта, могут быть отключены краном *8* от счетчика *10* и вспомогательных деталей и узлов. В результате все операции со счетчиком (откачка, наполнение аргоно-спиртовой смесью, проверка фона и т. д.) могут производиться независимо от того, идет ли в диффузионной ячейке процесс или нет. Таким образом проверка фона и последующая откачка для подготовки к измерениям могут производиться параллельно с опытом.

Начальным моментом опыта ($t = 0$) служит впуск паров активной воды из сосуда *1* в часть *4* диффузионной ячейки. Давление паров воды над образцом равно насыщающему давлению при температуре опыта и поддерживается постоянным благодаря наличию избытка жидкой фазы.

Для обеспечения условий стационарного процесса во время опыта (постоянство градиента концентрации влаги по толщине образца, или, в нашем случае, постоянство разности давлений пара по обе стороны образца) необходимо в части *5* диффузионной ячейки поддерживать нулевое давление водяных паров. Это достигается присоединением к ячейке *5* слепого отростка *7*, охлаждаемого жидким азотом. Продиффундировавшие сквозь образец пары воды будут конденсироваться, и давление их будет соответствовать насыщающему давлению при температуре — 195,8°C, т. е. практически равно нулю.

Задача измерения коэффициента влагопроницаемости сводится к определению массы водяных паров, продиффундировавших сквозь образец в условиях установившегося стационарного процесса за определенный промежуток времени, т. е. к определению потока диффузии.

Известно, что вследствие конечной скорости диффузии стационарный процесс устанавливается не мгновенно, а по истечении некоторого промежутка времени, определяемого сорбционной способностью образца. Соответственно поток диффузии водяных паров сквозь образец с течением времени будет возрастать, а затем установится постоянным. Следовательно, измерение коэффициента влагопроницаемости сводится к периодической проверке потока диффузии влаги сквозь образец до установления постоянной величины, соответствующей заданной разности давлений.

Практически измерение потока диффузии влаги сквозь образец производится следующим образом.

Отросток *11* откачанного счетчика погружается в жидкий азот. Краном *8* подсоединяют — при открытом кране *12* — счетчик *10* к ячейке, и краном *6* подключают часть *5* диффузионной ячейки к счетчику *10*. Момент поворота крана *6* фиксируется пуском секундомера. С этого момента пары, проходящие сквозь образец, вымораживаются непосредственно в отростке счетчика *11*. При этом, с одной стороны, сохраняются условия стационарного процесса диффузии, так как пары конденсируются и давление их практически равно нулю, а, с другой стороны, все пары, продиффундировавшие сквозь образец, оказываются собранными в счетчик *10*. После отбора паров в счетчик в течение некоторого времени можно краном *6* переключить часть ячейки *5* обратно к отростку *7*, зафиксировав и этот момент времени остановкой секундомера.

В результате всех проделанных манипуляций для системы образец — пары воды ничего не изменилось, т. е. процесс диффузии протекал в неизменных условиях; в то же время все пары, продиффундировавшие сквозь образец за измеренный промежуток времени (между двумя поворотами крана *6*), оказались собранными в счетчик.

Для измерения активности отобранного количества паров необходимо ввести в в счетчик аргоно-спиртовую смесь. Поскольку некоторая, хотя и очень небольшая, часть активных паров воды может быть сорбирована стеклянными стенками установки, вся вакуумная система промывается парами спирта, который затем вымораживается в счетчик. Таким образом удается практически полностью извлекать всю активность, продиффундировавшую сквозь образец за время отбора паров. В счетчик добавляется аргон до общего давления 100 *мм* рт. ст. и смесь в течение 30—40 мин. перемешивается. Нить счетчика соединяется с входом установки типа «Б» и производится измерение активности введенных в счетчик паров, после чего счетчик откачивается в течение 40—60 мин., причем за это время 5—6 раз промывается парами спирта для устранения эффекта «памяти». После проверки уровня натурального фона и откачки счетчик снова готов к отбору следующей порции продиффундировавших паров. Для экономии времени можно параллельно работать на двух и более счетчиках, с тем, чтобы, пока в одном из них идет измерение активности, другие подготавливались к работе.

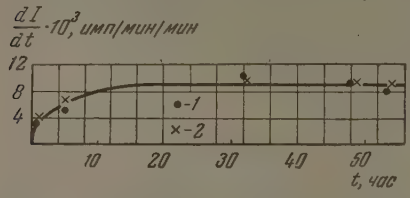


Рис. 2. Зависимость потока диффузии влаги от времени. *1* и *2* — точки, полученные при измерениях различными счетчиками (СБС-2 и СБМ-8 соответственно)

Измеренная активность паров, отнесенная ко времени отбора их в счетчик, и будет представлять собой поток диффузии.

Убедившись в постоянстве величины потока, можно рассчитать коэффициент влагопроницаемости по формуле

$$P = \frac{d}{akS\Delta pt} I, \qquad (2)$$

где I — обнаруженная скорость счета в *имп/мин.*; t — время отбора паров в счетчик в часах; k — эффективность счетчика; a — удельная активность используемой воды в *имп/мин./г.*

Остальные величины имеют то же значение, что и в формуле (1).

На рис. 2 показана типичная кривая изменения потока диффузии с течением времени, полученная по описанной методике на образце из чистого полиэтилена толщиной 0,1 *мм* при 21°С. Путем численного интегрирования экспериментальной кривой можно получить непосредственную зависимость массы продиффундировавших паров от времени (рис. 3).

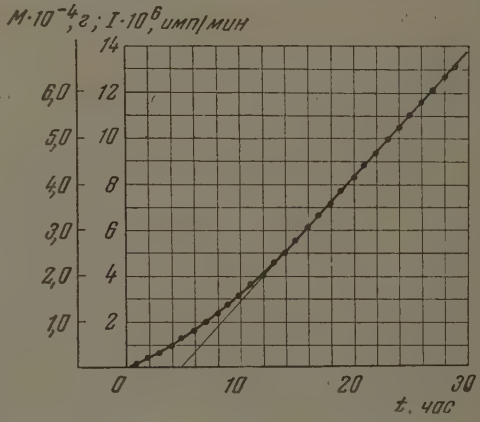


Рис. 3. Зависимость массы продиффундировавших паров от времени

Из приведенных рисунков видно, что длительность измерения коэффициентов влагопроницаемости синтетических пленок с применением воды, меченной тритием, определяется исключительно свойствами испытываемого материала, а именно: временем установления стационарного потока диффузии, и составляет несколько дней (для полиэтилена, тефлона — менее суток). В то же время измерение массы продиффундировавших сквозь образец паров по их активности производится с гораздо большей точностью (по меньшей мере в 10 раз), чем по создаваемому ими давлению.

Воспроизводимость результатов на различных образцах из одного и того же материала лежит в пределах экспериментальной ошибки.

Относительная погрешность в определении коэффициента влагопроницаемости составляет 45—50%, причем наибольшую ошибку (30—35%) вносит определение эффективности счетчика.

Повышение точности в определении этой величины позволит снизить экспериментальную ошибку до 10—15%.

ВЫВОДЫ

В работе описана методика измерения коэффициента влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием. В процессе эксперимента измеряется изменение потока диффузии водяных паров сквозь образец. Масса продиффундировавших за известный промежуток времени паров оценивается по их активности. Коэффициент влагопроницаемости рассчитывается на основе закона Фика по данным для установившегося стационарного потока диффузии.

Методика предусматривает сохранение условий стационарного процесса в течение всего опыта, включая и моменты отбора паров для измерения их активности.

Длительность испытания определяется только сорбционными свойствами образцов, т. е. временем установления стационарного потока диффузии. Относительная погрешность эксперимента составляет ~50%.

Научно-исследовательский институт
кабельной промышленности

Поступила
19. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Doty, W. H. Aiken, H. Mark, Ind. a. Eng. Chem., An. Ed., 16, 686 1944.

MEASUREMENT OF THE WATER VAPOR PERMEABILITY OF FILMS OF SYNTHETIC MATERIALS WITH THE AID OF TRITIUM LABELLED WATER

E. E. Finkel' (Moscow)

A procedure is given for determining the coefficients of water vapor permeability of films of diverse synthetic materials with the aid of tritium labelled water. In the course of the experiment measurements are made of the diffusion flow of water vapor through the specimen. The amount of substance diffusing in a given time interval is estimated from the activity. The permeability coefficient is determined from Fick's law, employing data for the diffusion in the steady state. The method provides for maintaining the steady state during the entire run including the time of bleeding the vapor for activity measurements.

The duration of the test depends only upon the sorptive properties of the samples, i. e., upon the time required for the establishment of a steady state of diffusion flow. The method has a relative error of about 50%.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ДВУХ РАСЧЕТАХ σ-ЭЛЕКТРОННЫХ ЗАРЯДОВ СВЯЗЕЙ В ПРОПАНЕ

Г. В. Быков

Ранее автором [1] была предложена формула для расчета, по электроотрицательностям атомов, электронных зарядов связей. Производные формулы для вычисления σ-электронных зарядов связей в пропане имеют вид:

$$A_{C_1C_2} = \frac{2E_{C_1}}{1+E_{C_1}} + \frac{4E_{C_2}}{3+E_{C_2}} \quad (1)$$

$$A_{C_1H} = \frac{4}{3+E_{C_2}} + 1; \quad (2)$$

$$A_{C_2H} = \frac{2}{1+E_{C_1}} + 1, \quad (3)$$

где C_1 и C_2 означают первичный и вторичный атомы углерода, A — электронный заряд и E — электроотрицательность. Мы принимаем $E_{C_1} = E_{C_2} = 1{,}190$ (по водородной шкале). Результаты нашего расчета даны в таблице.

Приводимые в таблице расчеты σ-электронных зарядов связей (bond charges), Сандорфи [2], выполненные по методу молекулярных орбит для некоторых углеводородов и их производных, сделаны им в трех приближениях. В одном связи С — Н вообще не приняты во внимание, в другом (худшем) приближении дано несколько примеров расчета углеводородов и соединений с гетероатомом, отличающимся по своей электроотрицательности от углерода. В третьем (лучшем) приближении рассчитано собственно только одно реальное соединение—пропан. Численные расхождения между результатами расчетов в разных приближениях весьма значительны, но общие принципиальные выводы, в том числе о влиянии электроотрицательности гетероатома на распределение электронных зарядов по связям, совпадают между собою и сходны или полностью совпадают также с выводами, которые можно сделать на основе наших расчетов. Наибольший интерес представляет расчет в третьем приближении σ-электронных зарядов связей в пропане, дающий материал для сравнения с нашими результатами (см. таблицу). От пионерских расчетов двумя совершенно независимыми методами вряд ли можно требовать лучшего согласия, что является прямым подтверждением гипотезы, положенной в основу при выводе нашей общей формулы.

Результаты расчетов σ-электронных зарядов связей в пропане (в электронных единицах)

Связь	По формулам (1)—(3)	По методу Сандорфи [2]	Разница в %
C—C	2,223	2,331	4,9
C_1—H	1,955	1,921	1,8
C_2—H	1,913	1,907	0,3

Подставляя численные значения σ-электронных зарядов связей С — Н, полученные Сандорфи, в наши формулы (2) и (3), легко рассчитать электроотрицательности углерода: $E_{C_1} = 1{,}205$ и $E_{C_2} = 1{,}343$. Этот расчет подтверждает предположение о различии в электроотрицательностях атомов в зависимости от их положения в молекуле. Принятое нами значение E_{C_1}, являющееся отправной точкой при других расчетах, находится в хорошем соответствии со значением E_{C_1}, полученным из данных Сандорфи. В то же время расхождение между двумя значениями E_{C_2} довольно велико, но обсуждение этого вопроса следует отложить до тех пор, пока не будет сделано новых квантово-механических расчетов σ-электронных зарядов в предельных углеводородах.

С помощью E_{C_1} и E_{C_2}, рассчитанных по данным Сандорфи, пользуясь уравнением (1), можно вычислить σ-электронный заряд связи С—С в пропане. Расчет дает $A_{CC} = 2{,}330$ против 2,331 у Сандорфи. Все это говорит о том, что в конечном итоге метод Сандорфи эквивалентен нашему методу расчета и разница в результатах зависит только от различия исходных предпосылок (в данном примере главным образом от различия

в электроотрицательности вторичного атома углерода). Тем самым подтверждается указанная нами [3] возможность разработки простых методов расчета электронных зарядов связей,— методов, эквивалентных по результату квантово-механическим, но в то же время доступных химикам, не имеющим специальной подготовки. Отметим в связи с этим, что для расчетов Сандорфи, кроме его собственного труда, понадобилось еще несколько часов работы вычислительной машины. В принципиальном отношении те же самые, а по абсолютному значению близкие, результаты можно получить по нашему методу за несколько минут.

Академия наук СССР
Институт истории естествознания
и техники

Поступила
18. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Журн. физ. химии, 31, 501, 1957.
2. C. Sandorfy, Canad. Journ. Chem., 33, 1337, 1955.
3. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН, 531, 1956.

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНЫМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

С. В. Горбачев и С. Ф. Белевский

Химическое действие электрического тока во многом сходно со световым воздействием на вещество. Элементарный акт превращения вещества в том и другом случае связан с переходами электронов и изменением электронного состояния реагирующих молекул.

На мысль о возможности существования глубокой связи между фото- и электрохимическими процессами наводят как общие соображения, так и некоторые частные экспериментальные данные. Интересные идеи об аналогии между этими процессами высказывал еще Н. Н. Бекетов [1] на примере реакции восстановления угольной кислоты в муравьиную. Некоторое соответствие между спектрами поглощения в ультрафиолетовой области и величинами предельных токов наблюдал Н. Е. Хомутов [2] при электроокислении анилина. Давно было замечено также, что в результате электро- и фотохимической реакций нередко получаются одинаковые продукты. Никаких систематических сопоставлений результатов того и другого метода, однако, не проводилось.

Важность выявления связи между результатами электрохимического и спектрального изучения систем очевидна: подобное соответствие не только помогло бы в исследовании механизма электро- и фотохимических превращений, но и наметило бы возможности для определения электрохимических данных по спектральным характеристикам, и наоборот.

Эти соображения послужили основой для настоящей работы, где мы сделали попытку установить связь между спектрами поглощения и потенциалами электрохимического восстановления для ряда веществ.

Для исследования были выбраны нитросоединения ароматического ряда: нитробензол, *п*-нитротолуол, *м*-нитрофенол, *о*-нитрофенол, *м*-нитроанилин и *п*-нитроанилин, а также нитрометан. Выбор объектов обусловлен тем, что вещества эти, как известно, сравнительно легко электровосстанавливаются, а также подвергаются и фотовосстановлению. Заслуживает внимания и прикладная ценность реакции восстановления этих соединений.

Электрохимическое восстановление исследуемых веществ проводилось в водно-спиртовых растворах соляной кислоты. Концентрация HCl в электролите — 0,025 *N*, концентрация деполяризатора —0,1 *M*. Измерения потенциалов восстановления проводились на оловянном и медном катодах по обычной компенсационной схеме на потенциометре П-4.

Спектры поглощения исследовались в ультрафиолетовой области на кварцевом спектрографе Хильгера. Источником излучения служила водородная разрядная трубка с молибденовыми электродами.

Спектры всех исследуемых растворов нитросоединений в ультрафиолетовой области дают сплошные абсорбционные полосы, на которых при данной концентрации веществ максимум поглощения выявить не удается, в то время как длинноволновые границы полос поглощения выражены четко и заметно сдвинуты для разных нитросоединений.

Положение длинноволновой границы поглощения является в данном случае наиболее важной спектральной характеристикой, определяющей ту минимальную энергию, которую необходимо сообщить молекуле, чтобы перевести ее в возбужденное состояние. Поэтому анализ полученных нами спектральных и электрохимических данных проводится по пути сопоставления энергий, отвечающих длинноволновым границам полос поглощения, и соответствующих потенциалов восстановления ряда нитросоединений при нескольких плотностях тока.

Результаты такого сопоставления при плотности тока $D_к = 1{,}0$ mA/*см*^{2} для Sn-катода представлены на рис. 1, откуда видно, что между энергиями, соответствующими длинноволновым границам полос поглощения, (E) и катодными потенциалами (π) наблюдается вполне определенная связь: чем больше энергия кванта на границе сплошного поглощения, тем меньше потенциал электровосстановления. Кроме того, пять экспериментальных точек удовлетворительно укладываются на прямую. Такая зависимость наблюдается во всем интервале плотностей тока, при которых идет процесс электровосстановления нитросоединений. Выпадают из общей закономерности лишь нитрометан и *м*-нитроанилин. Для последнего при $D_к = 1{,}0$ mA/*см*^{2} наступает область

предельного тока, и электровосстановление прекращается, поэтому на рис. 1 точка для -нитроанилина отсутствует. Потенциал восстановления *м*-нитроанилина при более низких плотностях тока практически совпадает с потенциалом восстановления *п*-нитротолуола.

Подобная же обратная линейная зависимость соблюдается и в случае, если по оси абсцисс откладывать значения потенциалов восстановления нитросоединений при $i_к = 6{,}0$ mA/см² на медном катоде (рис. 2). Здесь на прямую ложатся также пять точек из семи, однако наклон этой прямой к оси абсцисс значительно меньше, чем в случае оловянного катода, вследствие большей растянутости потенциалов восстановления на Cu в ряду исследуемых нитросоединений. Нитрометан здесь также выпадает из общей закономерности; кроме него не укладывается на прямую точка, соответствующая о-нитрофенолу.

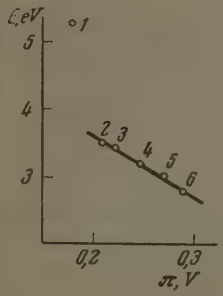


Рис. 1

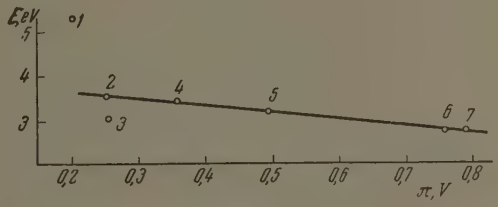


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между длинноволновыми границами поглощения и потенциалами восстановления на Sn-катоде для нитросоединений: *1*—нитрометан; *2*—нитробензол; *3*—*п*-нитротолуол; *4* — *м*-нитрофенол; *5*—*о*-нитрофенол; *6*—*п*-нитроанилин

Рис. 2. Зависимость между длинноволновыми границами поглощения и потенциалами восстановления на Cu-катоде для нитросоединений: *1*—нитрометан; *2* — нитробензол; *3* — *о*-нитрофенол; *4*—*п*-нитротолуол; *5*—*м*-нитрофенол; *6*—*м*-нитроанилин; *7*—*п*-нитроанилин.

Таким образом, сопоставление спектральных данных с потенциалами восстановления ароматических нитросоединений, промеренными на медном и оловянном катодах, показывает, что в ряду исследуемых веществ с ростом энергии, соответствующей длинноволновой границе сплошного поглощения, потенциал восстановления уменьшается, причем эта зависимость в координатах $E - \pi$ выражается прямой линией.

Под действием световых квантов ароматические нитросоединения испытывают реакцию восстановления необратимого типа. Особенно вероятен такой процесс в присутствии донора электронов. В определенных условиях роль донора электронов могут выполнять многие вещества, в том числе и спирты [3]. Таким образом можно предположить, что в водно-спиртовых растворах нитросоединения фотовосстанавливаются в присутствии донора электронов — молекул спирта.

Согласно взглядам А. Н. Теренина [4], процесс фотогидрирования органических веществ в присутствии донора электронов заключается в раздельном переносе на восстанавливающуюся молекулу электрона и протона. Есть основания считать, что реакция электровосстановления изучаемых нитросоединений протекает по электронному механизму, т. е. также по пути непосредственного присоединения электрона, а затем и протона к реагирующей молекуле. Следовательно, фото- и электрохимические процессы при восстановлении нитросоединений значительно сближаются между собой за счет сходного механизма реакции.

Перенос электрона при фотохимическом процессе можно разбить на два этапа: 1) электронное возбуждение восстанавливающейся молекулы под действием кванта лучистой энергии, при этом вниз, на величину поглощенного кванта «опускается» вакантный электронный уровень; 2) переход электрона от молекулы донора к восстанавливающейся молекуле на этот вакантный уровень, причем последний должен быть ниже уровня переходящего электрона донора, иначе восстановление не произойдет.

Очевидно, что чем больший квант поглощает молекула, тем ниже опускается вакантный уровень и тем больше у данной молекулы сродство к электрону.

Мерой сродства к электрону при электрохимическом восстановлении является величина потенциала восстановления. На одном и том же катоде и в одинаковых условиях электролиза восстановление при большом потенциале указывает на малое сродство вещества к электрону, и наоборот, малая величина потенциала восстановления свидетельствует о большом сродстве вещества к электрону.

Отсюда ясно, что чем больше потенциал восстановления, тем меньше должна быть энергия поглощенного кванта, что и наблюдается на опыте: от нитробензола к нитроанилину уменьшается энергия кванта длинноволновой границы сплошного поглощения и растет катодный потенциал восстановления.

Причину выпадения *о*-нитрофенола на Cu и *м*-нитроанилина на Sn из общей закономерности уменьшения E с ростом π следует искать, по-видимому, в направлении реакции восстановления. Ее механизм для этих соединений может отличаться от механизма и направления реакции восстановления всех других веществ. Аномалия нитрометана носит, вероятно, более глубокий характер и связана с значительным отличием этого нитросоединения парафинового ряда от нитроароматических соединений как по своему строению, так и по электронной структуре.

Дальнейшие исследования покажут, в каком виде и насколько установленная в настоящей работе связь между спектральными и электрохимическими данными распространяется на другие вещества. Если подобная зависимость будет наблюдаться для многих соединений, откроется возможность заранее предвидеть спектральные характеристики по данным электрохимических исследований, а изучив спектры поглощения, можно будет судить об электрохимическом поведении тех или иных веществ.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 14. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бекетов, Труды Общества физ.-хим. наук при Харьковском университете, 39, 2, 1912.
2. Н. Е. Хомутов, Диссертация, М., 1948.
3. Ch. Weizmann, J Hirschberg, E. Bergmann, Nature, 141, 1012, 1938; Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1530, 1938.
4. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.

О СТРУКТУРНЫХ ФОРМУЛАХ МОЛЕКУЛ С ДРОБНЫМИ ПОРЯДКАМИ СВЯЗЕЙ

А. И. Финкельштейн

В настоящее время нет общепринятого способа изображения структурных формул с дробными порядками химических связей. Отсутствие такого способа затрудняет выражение получаемых данных по строению молекул.

Со времени установления теории строения А. М. Бутлерова структурная формула в глазах химика является объективным отражением нормального состояния молекулы. Разработанные в то время способы изображения структурных формул позволяли удобно отражать строение большинства известных тогда молекул. Развитие теории и методов исследования привело к установлению ряда структурных деталей, которые не могли быть выражены с помощью классических формул. Возникла потребность усовершенствования способа изображения структурных формул.

Различными исследователями сделано много попыток в этом направлении. Наибольшее распространение получили два способа изображения молекул с дробными порядками связей. Согласно одному из них, обычно называемому «мезомерным», увеличение порядка (кратности) связи изображается при помощи изогнутых стрелок, направленных от связей, порядок которых уменьшается.

Недостатком такого способа изображения является малая описательная возможность и отсутствие способности выражения количественных соотношений.

Во втором способе изображения строения молекулы, связанном с «теорией резонанса», нормальное состояние молекулы изображается при помощи совокупности несуществующих и не осуществляющихся «предельных» структур. Этот способ обладает большой выразительностью, но не способен передать структуру молекулы, а тем более количественные соотношения.

В связи с критикой теории резонанса и мезомерии советские и многие иностранные исследователи отказались от использования этих способов графического изображения строения молекул.

В то же время в литературе появляется много новых условных обозначений (дуги, пунктир, стрелки и т. п.), с помощью которых авторы стремятся выразить нормальное состояние молекулы в одной структурной формуле. Разработка системы дополнительных условных обозначений для графического изображения молекул с дробными порядками связей, стало актуальной задачей.

В настоящей статье излагается вариант такой системы. Руководящими соображениями при выборе обозначений явились следующие:

1) Число дополнительных условных обозначений должно быть минимальным.

2) Система дополнительных условных обозначений должна быть логически связана с принятым методом обозначений при помощи валентных штрихов и в соответствующих случаях переходить в него.

3) Должны выполняться правила валентности, определяемые валентными состояниями атомов, образующих связь. При этом учитывается возможность промежуточных валентных состояний атомов.

В таблице приводятся предлагаемые условные обозначения для дробных ковалентных связей. Для обозначения частичных положительных или отрицательных зарядов, возникающих на атомах, удобно пользоваться знаками $\in$ и $\ni$ для слабых зарядов, знаками (+) и (—) для сравнительно сильных и знаками + и — для зарядов, близких к единице.

С целью упрощения графического изображения структурных формул нецелесообразно вводить обозначения для частичных зарядов, возникающих при нормальных связях, вследствие несимметрии электронного облака относительно плоскости перпендикулярной связи и проходящей через ее середину. Такие «дипольные» связи возникают при образовании химической связи между атомами с различной электроотрицательностью, когда наличие дипольного момента определяется уже самими символами этих элементов и не трубует специального обозначения.

Радикальное состояние в литературе обозначается точкой. Как и ионное состояние, оно может быть полным или частичным. Для обозначения будем использовать следующие символы: •, (•) и ⊙ для соответственно полного, частичного и слабого радикального состояния.

В предлагаемом варианте системы дополнительных графических обозначений дробных порядков связей используются два приема: 1) использование дуг для обозначения

Таблица

Порядок (кратность) связи		
Наименование	Графическое обозначение	Цифровое выражение
Слабая связь		1/∞
Связь слабее чем простая		<1
Простая (нормальная связь)		1=1/1
Порядок выше простой		>1
Порядок связи 11/3		1 1/3
Слабее чем 11/3		<1 1/3
Сильнее чем 11/3		>1 1/3
Полуторная связь		1 1/2
Слабее чем 11/2		<1 1/2
Выше чем 11/2		>1 1/2
Двойная связь		2
Слабее двойной		<2
Сильнее двойной		>2
Тройная связь		3
Слабее тройной		<3

усиления или ослабления связей и 2) разделение валентного штриха на число частей, равное знаменателю дробной части числа, выражающего порядок (кратность) связи. Последний прием позволяет логически объединить принятое обозначение слабой (например—водородной) связи точечным пунктиром (дробь 1/∞) и обозначения нормальной связи одним валентным штрихом (дробь 1/1). Полуторные связи обозначаются одним сплошным валентным штрихом, соответствующим σ-связи, и одним разделенным на две части штрихом, соответствующим половине π-связи (порядок связи 11/2). Аналогично этому связь порядка 1 1/3 обозначается одним сплошным штрихом и одним разделенным на три части, в соответствии с числом единиц в знаменателе дробной части числа, выражающего порядок связи.

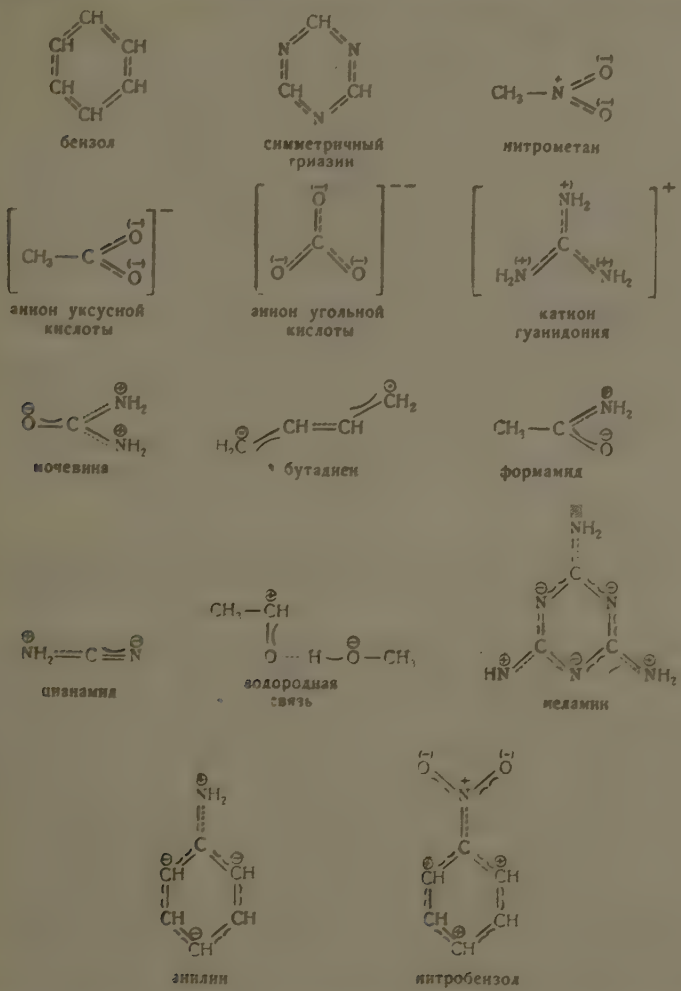
Ослабление π-связи передается направлением выпуклости дуг к валентному штриху σ-связи. Усиление π-связей выражается обратным направлением выпуклости дуг.

Приведем ряд примеров использования дополнительных условных обозначений дробных порядков химических связей.

Как видно из приведенных примеров, дополнительные условные обозначения расширяют выразительные возможности классического метода изображения строения молекулы. Нормальное состояние молекул передается одной структурной формулой без привлечения (даже в скрытой форме) несуществующих «предельных» структур. Промежуточные валентные состояния атомов и делокализация электронов π-связей выражаются достаточно отчетливо.

Четкое выражение молекулярного строения в виде одной формулы, согласующейся с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими положениями квантовой химии, позволяет глубже понять связь различных свойств молекулы. Так, например, формула бутадиена наглядно представляет причину *транс*-конфигурации этой мо-

кулы, отсутствие дипольного момента и способность присоединять галогены в положении 1—4. В то же время «резонансная» формула нормального состояния бутадиена говорит в пользу *цис*-конфигурации, вследствие возможности структуры с растянутыми связями:



Предлагаемый вариант дополнительных условных обозначений является одним из многих возможных. Как и всякая другая схема, он имеет свои пределы применения и свои недостатки. Однако необходимость разработки системы условных обозначений, позволяющих отобразить нормальное состояние молекулы одной структурной формулой, в настоящее время не вызывает никаких сомнений.

Поступила
2. XI. 1956

РЕЦЕНЗИИ

В. А. Кириллин и А. Е. Шейндлин. **Термодинамика растворов.** Государственное энергетическое издательство. 1956 г., 272 стр.

Книга В. А. Кириллина и А. Е. Шейндлина предназначена в качестве учебного пособия для теплотехнических специальностей высших учебных заведений. Просто, ясно и в основном последовательно авторы излагают обширный материал термодинамической теории растворов, постепенно подводя читателя к рассмотрению теплотехнических проблем, связанных с применением растворов в практике.

Книг подобного профиля, насколько нам известно, до сих пор в литературе не было.

Содержание книги может быть разделено на две части. В первой части книги, состоящей из пяти глав, излагаются теоретические вопросы термодинамики растворов. Вторая часть книги (главы 6—8) носит прикладной характер.

В начале книги рассмотрен ряд понятий и определений, имеющих существенное значение для термодинамики растворов. Изложены основы метода летучестей, в дальнейшем широко применяемого авторами. Затем в главах 2,4 и 5 рассматриваются вопросы теории фазовых равновесий в растворах. В главе 3 кратко охарактеризованы термические и калорические свойства растворов. Одновременно в этих главах дается представление о тепловых диграммах энтальпия — состав и энтропия — состав и выясняются методы расчета, построения и применения этих диаграмм при анализе процессов, протекающих в растворах.

Первые пять глав книги образуют теоретическую базу, на основе которой в главах 6—8 авторы излагают графоаналитический метод термодинамического исследования ряда процессов, имеющих важное практическое значение. Главное внимание уделено здесь процессам дестилляции и ректификации, а также применениям растворов в качестве рабочих тел в паросиловых установках и абсорбционных холодильных агрегатах.

При небольшом объеме книги авторам удалось не только с достаточной полнотой изложить материал, ставший в известной мере традиционным, но и привести не мало свежих данных, представляющих интерес как для читателей, впервые знакомящихся с предметом, так и для специалистов. Особенно интересны в этом отношении главы 2, 3 и 4, где рассматриваются, в частности, термодинамические свойства растворов при высоких давлениях и в критической области. Изложение богато иллюстрировано графиками и таблицами, многие из которых впервые публикуются в учебной литературе. Среди наиболее удачных глав книги отметим также главу 5 «Элементы теории фазовых превращений в растворах», в особенности последние три параграфа этой главы, посвященные выводу уравнений фазового обмена и их применениям для составления тепловых диаграмм на основе минимального числа необходимых экспериментальных данных.

Таким образом в книге хорошо изложено основное содержание термодинамики растворов в современном ее состоянии.

При дальнейшей работе над совершенствованием книги следует пожелать, чтобы авторы попытались рассмотреть термодинамику растворов в ее развитии, с тем чтобы при чтении книги учащиеся могли составить ясное представление о процессе развития изучаемого ими предмета, о тенденциях его развития, о тех «точках роста», которые характерны для его современного состояния.

Речь идет не только о том, чтобы включить в книгу некоторое число параграфов, носящих характер исторического обзора. Желательно, чтобы исторический подход органически пронизывал все содержание учебного руководства. В результате учащийся должен получить представление о возможных направлениях более углубленного изучения частных вопросов по оригинальной монографической и журнальной литературе.

В связи с этим очень полезны библиографические ссылки в тексте на важнейшие оригинальные научные исследования. К сожалению, такие ссылки в книге отсутствуют. Приведенный в конце книги список литературы, насчитывающий всего пять наименований преимущественно учебных руководств, недостаточен.

Некоторые замечания по поводу отдельных частностей.

В рецензируемой книге условия термодинамического равновесия и вывод правила фаз рассматриваются в главе 5 после изложения большого фактического материала по фазовым равновесиям. На наш взгляд, более целесообразно было бы поместить изложение условий равновесия и вывод правила фаз перед параграфами, посвященными растворимости и другим видам фазовых равновесий.

В параграфе 2—1 не вполне четко обсуждено содержание законов идеальных растворов. Хотя в выводе этих законов, приведенном в параграфе 2—1, подразумевается

венство нулю энтальпии смешения и избыточной энтропии смешения, тем не менее читателя может создаться неправильное впечатление, что независимость парциальных молярных объемов компонентов от концентрации является достаточным условием существования идеального раствора.

На рис. 1—9, 2—14 и 4—32 кривая зависимости температуры плавления однокомпонентного вещества от давления изображена так, что имеет отрицательную производную $(dP/dT)_{пл}$. Желательно было бы дать в тексте пояснение, указывающее, что это — сравнительно редко встречающийся случай, характерный для воды и небольшого числа других исследованных веществ.

Формула (4—24) (стр. 146) выведена при условии, что твердая фаза не является твердым раствором. По нашему мнению, целесообразно было бы вместо формулы (4—24) привести вывод более общей формулы, учитывающей наличие твердого раствора. Точно так же вывод формулы (4—14) следовало бы заменить выводом более общей формулы, применимой в тех случаях, когда оба компонента раствора обладают близкими по порядку величины давлениями пара. Более общие формулы выводятся столь же просто, как и формулы (4—14) и (4—24), но область их применимости значительно шире.

Хотя список опечаток не приведен, опечатки в книге все же имеются, например на стр. 91 в формуле (3, 32), на стр. 115 в формуле (3, 111), а также на стр. 8, 73, 168, 217 и 257.

В целом книга представляет собой ценный вклад в учебную литературу по теплофизике и физической химии. Книга «Термодинамика растворов» принесет большую пользу не только лицам, специализирующимся в области теплотехники, но и более широкому кругу работников, интересующихся теоретическими и прикладными проблемами физической химии и молекулярной физики растворов.

М. И. Шахпаронов

Р. А. Робинсон и Р. Стокс, **Растворы электролитов**, Лондон, 1955. R. A. Robinson, R. H. Stokes. Electrolyte Solutions, London, Butterworths Scient. Publications. 1955, 512 + XIII стр.

Настоящая книга привлекает внимание потому, что авторами ее являются крупные и известные исследователи растворов электролитов. В ней рассматриваются как экспериментальные методы исследования, так и вопросы теории растворов электролитов.

Подробно описывается методика измерений электропроводности, чисел переноса, электродвижущих сил, давлений насыщенного пара. Более кратко затронуто большое число других методов измерений, в том числе применение к исследованию растворов электролитов методики раман-спектров, ультрафиолетовых абсорбционных спектров, различные варианты тензиметрии, методика распределения между двумя растворителями и др. При описании методов измерений авторы преимущественно ограничиваются описанием тех вариантов методики, которые они считают наиболее эффективными и надежными в наше время. Другие варианты или кратко упоминаются, или вообще не затрагиваются. Не во всех случаях предпочтение, оказываемое авторами одним методам перед другими, можно считать достаточно обоснованным. Так, например, описание оптических методов исследования процессов диффузии не ориентирует в многообразии существующих методов. Предпочтение, оказываемое авторами одному из вариантов метода Гуи, нельзя считать обоснованным, учитывая наличие более эффективных методов, таких, как метод П. В. Обреимова, применяемый в работах Я. И. Гохштейна. Авторы совсем не затрагивают термохимических методов, которые играли и играют важную роль в исследованиях растворов электролитов. Кратко лишь упомянуты работы по рентгенографическому исследованию и совсем не упомянуты ультраакустические работы.

В книге приводится значительный цифровой материал по результатам измерений. Особенно можно отметить большие таблицы значений осмотического коэффициента и коэффициента активности для большого числа электролитов. Интересны сводные таблицы по подвижностям ионов в широком интервале температур и по коэффициентам диффузии электролитов в широком диапазоне концентраций. Много данных приведено по определениям разными методами числа молекул воды, гидратирующих ионы разных электролитов.

Теория растворов электролитов излагается интересно, но имеется большое число досадных пробелов. Авторы рассматривают основные понятия теории диэлектрической поляризации и релаксации с учетом работы Кирквуда. Освещается вопрос о влиянии ионов на структуру и свойства воды. Приходится пожалеть, что авторам остались неизвестными работы Н. К. Воскресенской. Авторы внимательно рассматривают теорию сольватации ионов. Однако изложение этого раздела далеко от современного состояния проблемы, так как не учтены работы А. Ф. Капустинского, С. И. Дракина, Дармуа и др. Изложение не ориентирует читателя в состоянии данной области учения

о растворах. Рассматривая вопрос о состоянии электролита в растворе, авторы под робно излагают выполненное ими самими исследование упругостей паров весьма кон центрированных растворов электролитов. Весьма интересна попытка авторов приме нить к этим явлениям разработанный аппарат теории адсорбции и, в частности, урав нения Брунауера и Андерсона. Эта работа получила заслуженную известность. Осве щая применения рамап-спектров к обнаружению недиссоциированных молекул в рас творах электролитов, авторы приводят интересный материал. Однако приводимые дан ные носят отрывочный характер и вне поля зрения остается много важных работ совет ских, французских и японских исследователей. Авторы приводят значения парциаль ных молярных энтропий ионов в растворах по данным Латимера и Поуэлла с использо ванием работы Латимера, Питцера и Сланского. Этот раздел написан слабо и не осве щает состояния проблемы. Не учтены более новые работы, особенно советских авторов

Обсуждая проблему распределения ионов в электростатическом поле заряда, авто ры подчеркивают, что не так важна принципиальная постановка задачи, как те фак тически применяемые упрощенные выражения, которыми пользуется теория сильны электролитов.

Авторы излагают работу индийского ученого Багши, предложившего использовать в теории сильных электролитов не функцию распределения Больцмана, а уравнени статистики Ферми — Дирака. Авторы отрицательно относятся к идее Багши, показы вая, что после разложения в ряд функция Багши не имеет существенных преимущест по сравнению с функцией Дебая и Гюккеля. Кроме того, авторы считают, что приложи мость к растворам электролитов функции Ферми — Дирака остается сомнительной

Авторы излагают основные идеи концепции Эйгена и Викке, предложивших в функ цию распределения Больцмана ввести учет собственных размеров ионов. Рассматрива соответствующие уравнения, в которые введены неизбежные упрощения, авторы н склонны придавать принципиальное значение этим работам. В своих оценках рабо Эйгена и Викке авторы, как нам кажется, недостаточно учли результаты состоявшейс дискуссии по данному вопросу.

В книге излагаются работы авторов по определениям радиусов ионов. При это не вполне достаточно использована литература вопроса. Применяемый авторами мето имеет эмпирический характер, и его общность остается неясной.

Излагая метод расчета электрофоретического эффекта по Дебаю и Гюккелю, ав торы приводят и замечательные работы Фалькенхагена. При этом с большим сочувст вием авторы отмечают работу Питча, который уточнил расчеты Фалькенхагена, н отступая от его теории, как в свое время Гронвел, Ламер и Зандвед уточнили расчеты в теории Дебая и Гюккеля.

Дается вывод зависимости чисел переноса от концентрации в рамках теории Фаль кенхагена.

Очерк по электропроводности неводных растворов ни в какой степени не ориенти рует о состоянии вопроса.

Излагается метод расчетов коэффициентов активности по теории Дебая и Гюккел и показывается чувствительность результатов к численным значениям радиусов ионов Совмещая уравнение Гиббса — Дюгема с уравнениями Дебая и Гюккеля и вводя ра диусы ионов, определенные по Стоксу с эмпирическими поправками, авторы дают урав нение, которое сопоставляют с опытными данными концентрированных раствор 24 электролитов. Имеет место хорошее согласие. Эта работа авторов несомненн заслуживает большого интереса. Однако не следует противопоставлять ее интересны работам Фалькенхагена. В уравнении авторов кроме эмпирического параметра — числа сольватирующих молекул воды — участвует активность растворителя, которая бе рется из опытных данных. Поэтому уравнение Стокса и Робинсона не имеет характер второго варианта решения проблемы, рассмотренной Фалькенхагеном.

Интересно составлен обзор состояния исследований по диффузии электролитов Дан вывод уравнения Нернста — Гартлея и ценные соображения авторов книги о при менении этого уравнения с учетом их собственных методов расчета. Однако можно по жалеть, что в изложении не нашел места вопрос о диффузионных потенциалах. Был бы весьма полезно резюмировать обширные работы в этом направлении, выполненны в особенности американскими исследователями. В связи с этим можно отметить, что работы Онзагера по теории диффузии электролитов затронуты в меньшей мере, чем они, на наш взгляд, того заслуживают.

В отдельной главе рассматривается вопрос о диссоциации электролитов в разны растворителях. Изложение этой области является устаревшим, весьма далеким о современного состояния проблемы. Достаточно отметить, что в этой главе н учтены работы Н. А. Измайлова.

Интересные соображения и данные приведены по вопросу об ассоциации ионов применениям понятия ионной пары, введенного Бьеррумом. Авторы показали и цен ность этого понятия, и необходимость дальнейших уточнений.

Подводя итоги, можно отметить большое своеобразие книги Робинсона и Стокса Эта книга не пригодна для ознакомления с состоянием теории расторов электролитов В изложении теории и состояния исследований имеются большие пробелы. Некоторы важные разделы по характеру изложения не соответствуют современному состояни науки в этих вопросах. Но для тех, кто сам работает в области исследования раствор электролитов, кто помимо авторов знаком с истинным состоянием науки в этой области книга Робинсона и Стокса доставит большое удовольствие. Авторы хорошо излагаю

вои собственные исследования и прекрасно обсуждают примыкающие к их исследова-
ниям вопросы теории. Теоретические вопросы изложены с исключительной ясностью
и изяществом. Производит прекрасное впечатление тщательность изложения и то, что
все расчеты доведены до полного контакта с результатами прямых экспериментальных
измерений. Авторы освещают некоторые вопросы весьма субъективно, но их мнение
имеет интерес, как мнение серьезных и самостоятельных исследователей.

Опечаток в книге немного, и они не мешают чтению. Описки авторов отмечены
только в двух местах, и внимательный читатель сможет сам исправить уравнения в двух
параграфах.

С. В. Горбачев

ХРОНИКА

ОБЩЕМОСКОВСКОЕ СОБРАНИЕ ХИМИКОВ ВСЕСОЮЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Очередное общемосковское собрание химиков, состоявшееся 10 декабря 1956 было посвящено проблемам гетерогенного катализа.

С. В. Горбачев, председательствовавший на этом собрании, в кратком вс нительном слове указал на значение гетерогенного катализа в химической промышл ности, отметив выдающуюся роль в развитии теории катализа мультиплетной теор А. А. Баландина, наряду с другими направлениями теоретической мысли в этой ласти, развиваемыми у нас в СССР.

А. А. Баландин сделал доклад о природе активных центров и теории п бора катализаторов.

Дегидрогенизационный катализ и родственные реакции позволяют получить с дения о природе активных центров. Новые экспериментальные факты показывают, здесь активные центры являются статистически распределенными выступами криста лической решетки катализатора, оканчивающимися площадкой, позволяющей у ститься атомам, реагирующим между собой в молекулах. Согласно мультиплетной т рии при этом должны соблюдаться принципы структурного и энергетического соотв ствия. Сказанное подтверждается исследованиями докладчика и Е. И. Клабун ского по катализу производных триптицена, обладающих сложной формой молек и поэтому не укладывающихся на гладкой поверхности никелевого катализатора. К было показано докладчиком, скорость реакции дегидрогенизации подчиняется оп деленному кинетическому уравнению, пользуясь которым можно эксперименталь определить константу скорости реакции, истинную энергию активации, коэффицие рассеяния активных центров квазиоднородной поверхности и относительные адсо ционные коэффициенты. То, что соответствующие константы действительно являю относительными адсорбционными коэффициентами, было недавно эксперименталь доказано при помощи меченых атомов на реакциях дегидрогенизации бутана и бу лена докладчиком, О. К. Богдановой, Г. В. Исагулянцем, М. Б. Нейманом Е. И. Поповым. Так как относительные адсорбционные коэффициенты являются к стантами равновесия адсорбционного вытеснения, то, согласно химической термоди мике, из них можно найти стандартное изменение свободной энергии, теплосодержан и энтропии при адсорбционном вытеснении. Интересно отметить, что находимые п этом величины относятся именно к каталитически активным центрам и характеризу последние, а не адсорбирующую поверхность в целом. Для определения относите ных адсорбционных коэффициентов разработан метод бинарных смесей, основанный использовании упомянутого выше уравнения. В докладе приводятся полученные так образом данные приблизительно для сотни систем, преимущественно изученных в боратории докладчика по проточному методу. В качестве реакций фигурируют дегидр генизация углеводородов, аминов и спиртов, циклических и с открытой цепью, н различными металлами и окислами. Полученный материал позволяет вывести р закономерностей, из которых можно привести следующие.

Кинетические характеристики сильно зависят от природы реагирующих атомо природы катализаторов, причем особенно заметна разница между металлическими окисными катализаторами. Гораздо менее влияют на энергию активации и прочие к нетические характеристики заместители при реагирующих атомах. Эти результаты в ворят об одинаковой ориентации молекул реагирующих веществ относительно повер ности каталитического центра. Молекулы располагаются своими реагирующими атом мами к поверхности катализатора, что находится в согласии с мультиплетной теори Циклогексановые углеводороды резко различаются по своему поведению на металл и на окислах, причем совокупность данных говорит о плоскостной ориентации цикл на металлах и о реберной на окислах типа окиси хрома. Поведение спиртов на мета лах и на окислах тоже различно. Как было найдено недавно О. К. Богдановой, докла чиком и А. П. Щегловой при дегидрогенизации целой серии спиртов на окисном ка лизаторе, кинетика сильно зависит от строения спирта. Найдено, что изменения т лосодержаний и энтропии при адсорбционном вытеснении на активных центрах изм няются параллельно. Энтропия вытеснения возрастает с повышением температу приблизительно линейно.

Кинетические измерения позволяют найти на основании уравнений мультиплетн теории также средний адсорбционный потенциал активных центров и их энергию свя

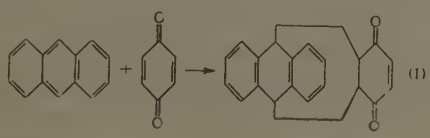
с реагирующими атомами. Это дает важную характеристику активных центров. Докладчиком и А. А. Толстопятовой были определены энергии связи водорода, углерода и кислорода с рядом окислов, главным образом с окисью хрома, из кинетики дегидрогенизации углеводородов и спиртов и дегидратации спиртов. Найдено, что способ приготовления катализатора влияет на энергию связи, что согласуется с теорией. С. Л. Киперман и докладчик из данных по простейшим реакциям пара-ортопревращения водорода, дейтерообмена, гидрогенолиза этана и т. п.— определили энергии связи с никелем, которые оказались очень близкими к найденным ранее совершенно другим путем. Зная энергии связи, оказывается возможным предсказывать последовательность реакций молекул, способных реагировать в разных направлениях. Примером может служить гидрирование органических перекисей, для которых, как нашли докладчик, Л. Х. Фрейдлин и Н. В. Никифорова, опытная последовательность реакций полностью совпадает с предвычисленной из мультиплетной теории.

Структурные и энергетические факторы, зависящие от химических и физических свойств вещества, имеют важное значение для теории подбора катализаторов.

После основного доклада, с короткими сообщениями о работах в области гетерогенного катализа выступил ряд научных работников Москвы.

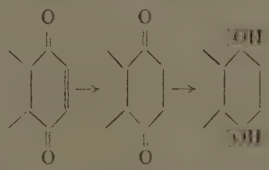
Е. И. Клабуновский (от своего имени и имени А. А. Баландина) доложил о стерохимии мультиплетных активных комплексов гидрирования производных триптицена.

Катализ соединений, с трудом укладывающихся на поверхности катализатора, представляет значительный интерес с точки зрения мультиплетной теории. С целью развития стереохимии мультиплетного комплекса была изучена гидрогенизация при 45°С над скелетным никелевым катализатором при атмосферном давлении производных триптицена, получающихся конденсацией антрацена с бензохиноном:



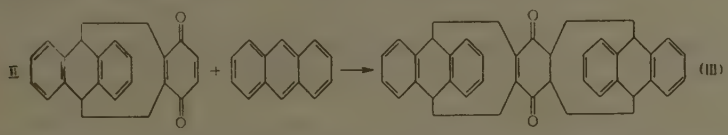
Изучены как гидрогенизация аддукта (I) так и триптиценхинона (II), полученного из (I) окислением.

Изучение кинетики и проведенный химический и элементарный анализ продуктов показали, что гидрирование (I) приводит сначала к гексагидроароматическому дикетону, а затем к гексагидроароматическому диолу в согласии с уже известной последовательностью гидрогенолиза связей над никелевым катализатором, установленной А. А. Баландиным.



(1)

Гидрогенизация (I) приводит к образованию триптиценгидрохинона. Полученные данные позволили построить стереохимические модели промежуточных комплексов на никелевом катализаторе. В этой связи большой интерес представляет изучение поведения при гидрогенизации соединения (III) еще более сложной конфигурации, диантрилендигидробензохинона, полученного по схеме:



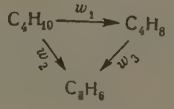
Гидрогенизация соединения (III) свидетельствует об ограниченности размеров активного центра — от одного до другого выступающего кольца гидрируемой молекулы.

Г. В. Исагулянц (от своего имени и имени А. А. Баландина, О. К. Богдановой, М. Б. Неймана и Е. И. Попова) сообщил об исследованиях механизма дегидрогенизации бутанбутиленовых смесей с применением радиоуглерода C^{14}.

Вопрос о стадийном механизме каталитических реакций представляет первостепенный интерес для теории катализа и каталитической кинетики. В исследовании этого вопроса метод меченых атомов открывает новые возможности. В доложенной работе изучалась дегидрогенизация смесей бутана и бутилена на двух типах катализаторов. Один из них обычно применяется для получения дивинила из бутилена, другой — для

получения бутилена из бутана. При исследовании дегидрогенизации смесей одна из составляющих смеси метилась радиоуглеродом C^{14}.

Обработка экспериментальных данных производилась с помощью кинетического метода, предложенного М. Б. Нейманом, и выведенного в настоящей работе уравнения. Это позволило определить соотношение скоростей w в схеме



Для первого катализатора $w_1 : w_2 : w_3 = 20 : 1 : 1000$.

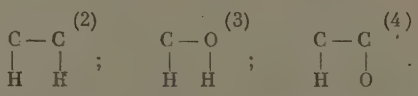
Для второго $w_1 : w_2 : w_3 = 18 : 1 : 25$.

Таким образом в обоих случаях менее 10% бутана превращается в дивинил, минуя стадию десорбции бутилена, а основная масса (более 90%) бутана, прежде чем превратиться в дивинил, дает бутилен и десорбируется в виде бутилена.

Это означает, что установление адсорбционного равновесия для бутилена происходит быстрее, чем дегидрогенизация; тем самым определяется физический смысл констант кинетического уравнения дегидрогенизации, как адсорбционных коэффициентов.

А. А. Толстопятова (от своего имени и имени А. А. Баландина) доложила о кинетическом методе определения энергий связи, как подходе к теории подбора катализаторов.

В дегидрогенизации углеводородов (были взяты циклогексан и метилциклогексан) при образовании промежуточного комплекса с катализатором К ослабляются (вплоть до разрыва) вертикальные связи в соприкасающейся с катализатором группе (2), и указанные атомы прикрепляются к катализатору. Аналогичный процесс происходит в группах (3) (была исследована дегидрогенизация этилового и изопропилового спиртов, а также муравьиной кислоты и (4) (была исследована дегидратация нескольких спиртов):



Энергия образования каждого из указанных промежуточных мультиплетных комплексов E равна адсорбционному потенциалу (сумме энергий связи каждого атома в соответствующей группе (2), (3) и (4) с катализатором) за вычетом энергий разрываемых связей, которые известны. Составляя три уравнения для $\mathcal{E}$ (поскольку комплексов три) и имея в виду, что $E \approx -1{,}33\ \mathcal{E}$, где $\mathcal{E}$ — измеренная энергия активации, можно найти три неизвестных энергии связи: Н — К, С — К, и О — К. Эти величины в доложенной работе были экспериментально определены для окисей хрома, марганца, циркония, тория, церия, титана, молибдена и сернистого вольфрама. В докладе были приведены соответствующие данные.

Теоретически, природа, число и расположение атомов вокруг активного центра, т. е. способ приготовления катализатора, должны влиять на энергию связи. Исследование влияния способа приготовления катализатора было проведено для окиси хрома и действительно подтвердилось. В частности, осаждение на асбесте понижает энергию связи с кислородом.

Применением теоретических представлений о подборе катализаторов, вытекающих из мультиплетной теории (метод вулканообразных кривых), показано, что среди исследованных катализаторов, в смысле энергетического соответствия, наиболее благоприятна для дегидрогенизации спиртов окись хрома, полученная осаждением аммиаком на асбесте из бихромата аммония, восстановленного метанолом. Действительно, ее адсорбционный потенциал (188 *ккал/моль*) ближе других подходит к оптимальному (194 *ккал/моль*), рассчитываемому из теории, как полусумма энергий связи, разрывающихся в спирте и возникающих в кетоне.

С. Л. Киперман (от своего имени и имени А. А Баландина) сообщил об энергии связи и кинетике реакций на металлических катализаторах.

В сообщении был рассмотрен вопрос о трактовке постоянных в уравнениях кинетики каталитических реакций на примере дегидрогенизации спиртов, при этом предполагается, что реакция протекает через ряд последовательных стадий на квазиоднородной поверхности и что применимо бренстедовское соотношение. Лимитирующая стадия и физический смысл констант выведенного кинетического уравнения определяются величиной энергии связи поверхности катализатора с реагирующими атомами.

Для вычисления величин энергий связи металлических катализаторов с элементами органических соединений авторами привлечены такие реакции, как пара-ортоконверсия водорода, изотопный обмен дейтерия с водородом, углеводородами, аммиаком,

водой и спиртами, гидрогенизация ацетона, гидрогенолиз этана и др. При использовании таких простых реакций для вычисления величин энергий связи на никеле для связей H, D, —C, =C O и N с Ni получаются соответственно значения 50,1; 50,1; 7,7; 19,9; 54,8; 18,6 *ккал* в превосходном совпадении с величинами 55, 6; 19; 48,5; 18 *ккал* для связей H, —C, =C, O и N с Ni, вычисленными ранее А. А. Баландиным из термохимических данных и из последовательности сложных органических реакций на этом катализаторе. Экспериментальные данные, полученные при изучении адсорбционно-химического равновесия на никеле, также согласуются с вычисленными величинами энергий связи.

Полученные независимым путем величины энергий связи на никеле использованы для вычисления адсорбционного потенциала реакции разложения муравьиной кислоты, которая может быть также вычислена другим путем, из значения энергии активации и табличных величин энергий разрыва соответствующих связей. Обе величины находятся в превосходном согласии друг с другом.

Вычислены изменения адсорбционных потенциалов реакций разложения муравьиной кислоты — в зависимости от спекания катализатора и разложения спирта, т. е. в зависимости от генезиса катализатора. При этом высказано предположение, что спекание воздействует на какую-либо одну из энергий связи (например, Ni — C), мало затрагивая другие энергии связи.

Получены также величины энергий связи для железного, палладиевого и платинового катализаторов. Близость величин энергий связи на различных катализаторах, по мнению авторов, позволяет высказать гипотезу, что реакция, протекая на неоднородной поверхности катализатора, автоматически выбирает оптимальные места поверхности.

Н. В. Никифорова (от своего имени и имени А. А. Баландина и Л. Х. Фрейдлина) доложила о последовательности гидрирования связей в перекисных соединениях на никелевом катализаторе.

Согласно мультиплетной теории, из ряда возможных реакций в первую очередь осуществляется та, у которой наименьший энергетический барьер — E.

Исходя из средних значений энергий связи между атомами, были вычислены энергетические барьеры для реакций гидрирования групп: NO_2 (—18,4); — O—O—(—14,2); первая π-связь в —C ≡ C — (—6,4) в C = C (2,9); в C = O (10); C — O (17); бензольной связи (20) и C — C (48,5 *ккал/моль*), передаваемых согласно дублетной схеме. Проведенные расчеты позволяют предсказать, что гидрирование должно происходить в названной последовательности.

В доложенной работе исследовалось гидрирование гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси, гидроперекиси тетралина, третичнобутилпербензоата, перекиси бензола, гидроперекиси циклогексана, 3-гидроперекиси-3-метилбутина, перекиси *п*-нитробензоила и дитрет, бутил-перекиси в жидкой фазе на скелетном никелевом катализаторе при постоянной температуре от 5 до 30 °C и 1 *атм*. Последовательность гидрирования различных групп определялась высокочувствительными качественными реакциями на присутствие соответствующей искомой группы в ходе реакции гидрирования.

Было найдено, что в согласии с теорией, гидрирование перекисной группы идет легко. Изучалась кинетика этих реакций — были определены: порядок реакции (оказавшийся нулевым и первым), константы скорости и энергии активации. Энергии активации оказались малыми, в согласии с теорией. Наблюдаемая последовательность гидрирования различных функциональных групп в перекисных соединениях совпадает с последовательностью, вычисленной на основании мультиплетной теории.

В конце заседания А. А. Баландин дал ответы на многочисленные вопросы, поступившие от участников заседания.

И. А. Касаткина

ГЕОРГИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ БОРЕСКОВ

(К 50-летию со дня рождения)

В самом начале научной деятельности Г. К. Борескова, совпадающем с началом индустриализации нашей страны, ему удалось решить крупнейшую научно-техническую задачу. В 1930 г. им был разработан новый ванадиевый катализатор (БАВ) для производства серной кислоты. На этом катализаторе с 1937 г. работают все без исключения контактные заводы Советского Союза. С тех пор, на протяжении более четверти века, плодотворно развивается научно-техническая деятельность Г. К. Борескова, в которой разработка проблем советской химической промышленности тесно и органически сочетается с исследованиями физико-химических основ каталитических процессов.

Одновременно с разработкой катализатора БАВ Г. К. Боресков изучил механизм окисления сернистого газа на платине и окисных катализаторах. Он показал несостоятельность теории фазовых промежуточных соединений, развитой Нейманом и Крегером и дал новую схему на основе представления о поверхностных промежуточных химических соединениях.

Систематическое исследование модельных систем позволило выяснить роль добавляемых активаторов щелочей и инертного носителя-кремнекислоты на активность ванадиевых контактов. Это дало возможность теоретически предсказать пути синтеза контактных масс для производства серной кислоты, успешно реализуемые в настоящее время НИУИФ.

Г. К. Боресков подробно изучил кинетику реакции сернистого газа на платине и окисных катализаторах, а также влияние процессов переноса тепла и вещества на скорость процесса окисления.

На основе этих исследований были разработаны методы расчета степени использования внутренней поверхности зерен катализатора, методы определения оптимальной пористой структуры, формы и величины зерна.

При помощи кинетических уравнений Г. К. Боресков дал также метод расчета оптимального температурного режима и оптимального состава газовой смеси, исходя из максимальной производительности контактного аппарата при определенной степени превращения, заданном сечении контактного аппарата и гидравлическом сопротивлении катализатора.

Г. К. Боресков разработал основы конструирования контактных аппаратов; непосредственно под его руководством были созданы и налажены в производстве новые мощные контактные аппараты для получения серной кислоты. В результате этих работ был достигнут значительный прогресс в производстве серной кислоты.

В многографии «Катализ в производстве серной кислоты» обобщены методы изучения кинетики реакции, выяснения роли процессов переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора, определения оптимальной внутренней структуры и размеров зерен катализатора, вычисления оптимальных температур и оптимального состава газовой смеси, расчета перепада температур внутри зерен и между их поверхностью и газовым потоком, вычисления необходимого теплоотвода на разных стадиях контактирования и методы конструирования контактных аппаратов. Полученные зависимости имеют общий характер и могут быть использованы для других контактных процессов.

Дальнейшие исследования Г. К. Борескова после Великой Отечественной войны явились обобщением накопленного опыта и развитием теории гетерогенного катализа при изучении важнейших промышленных процессов. За этот период под его руководством разработаны новые никелевые, палладиевые, серебряные, вольфрамовые и другие катализаторы, а также способы получения носителей с заданной пористой структурой — силикагеля окиси алюминия и окиси магния.

Неразрывная связь научных исследований Г. К. Борескова с химической промышленностью позволила ему на конференции по гетерогенному катализу в 1953 г. ясно сформулировать пути построения теории гетерогенного катализа. Он развил взгляды русской химической школы Д. И. Менделеева, Н. Д. Зелинского и других о ведущей роли химической природы промежуточного поверхностного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором при гетерогенном катализе. Вместе со своими сотрудниками Г. К. Боресков показал, что удельная каталитическая активность (активность, отнесенная к единице поверхности) мало зависит от состояния поверхности и определяется в основном химическим составом катализатора и его химическим строением. Одной из причин приблизительного постоянства удельной каталитической активности катализаторов одинакового химического состава, приготовленных различными методами, при стационарном состоянии является воздействие на катализатор реагирующих веществ. Первоначальные различия образцов катализаторов, приготовленных разными методами, отступают на второй план, становятся несущественными по сравнению с изменениями, возникающими в результате действия на катализатор реагирующих веществ. Это имеет принципиальное значение для синтеза катализаторов и кинетики гетерогенных процессов.

Последующие работы Г. К. Борескова посвящены установлению зависимости удельной каталитической активности от химического состава катализатора. В ряде работ было показано, что удельная каталитическая активность металлов в отношении реакций изотопного обмена водорода и гидрирования зависит от положения элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. В пределах периода от IV к VIII группе имеет место увеличение удельной каталитической активности, а затем она резко снижается. Положение максимума удельной каталитической активности приходится на один из элементов VIII группы и зависит от свойств гидрируемого соединения.

Большое значение для развития теории и практики катализа имели также работы Г. К. Борескова, выполненные в 1945—1950 гг. о влиянии процессов переноса тепла и вещества на скорость контактных реакций и избирательность действия катализаторов.

Естественно, что настоящий краткий очерк не освещает полностью идеи и важнейшие работы Г. К. Борескова. Многие из них, как, например, соотношение между молекулярностью и энергиями активации реакции в прямом и обратном направлениях, применение изотопных методов к изучению механизма действия катализаторов, о кинетике обратимых процессов в области внутренней диффузии, и другие имеют наряду с теоретическим также и большое практическое значение.

Георгий Константинович имеет ряд изобретений. Он впервые в 1931 г. предложил способ осуществления контактных процессов в псевдоожиженном слое, который в настоящее время нашел широкое распространение в химической и нефтяной промышленности.

Значительное место в научной деятельности Г. К. Борескова занимает педагогическая работа. Одним из первых в Советском Союзеон читал в Одесском химико-технологическом институте курсы: «Процессы и аппараты химической промышленности», «Кинетика и катализ», в Московском государственном университете курс «Теория моделирования технологических процессов» и аспирантские курсы по кинетике и катализу в НИУИФ и ГИАП. В настоящее время он руководит кафедрой в Московском химико-технологическом институте им. Менделеева и читает вновь созданные курсы «Теория и методы разделения изотопов» и «Применение изотопов в научных исследованиях и промышленности». В своих лекциях он сочетает строгое и глубокое изложение материала с доступной формой изложения.

Г. К. Боресков активно участвует в деятельности различных научных организаций: в научно-техническом совете Министерства химической промышленности, ученом совете по проблеме катализа АН СССР, ученом совете по использованию атомной энергии в химии при АН СССР, редакционной коллегии журнала «Физическая химия», в научных конференциях и совещаниях. Им организован семинар по катализу институтов Министерства химической промышленности.

Г. К. Боресков является крупным физико-химиком и инженером-технологом, труды которого широко известны, как в нашей стране, так и за ее пределами. Им выполнено около 200 научных работ, из них опубликовано 75.

Выполненные проф. Г. К. Бореськовым работы получили высокую правительственную оценку. В 1942 и 1955 гг. ему присуждены Сталинские премии. Он награжден орденом «Трудового Красного Знамени», орденом «Знак Почета» и двумя медалями.

Успешная научная деятельность Г. К. Борескова в области промышленного катализа является примером правильного сочетания теоретических проблем и запросов промышленности в работе советского ученого, верности лучшим традициям русских ученых и беззаветного служения советской Родине.

М. Г. Слинько

ИГОРЬ ВАСИЛЬЕВИЧ ПЕТРЯНОВ

(К 50-летию со дня рождения)

В июне с. г. исполнилось 50 лет со дня рождения выдающегося специалиста в области физико-химии аэрозолей члена-корреспондента Академии наук СССР профессора Петрянова Игоря Васильевича. И. В. Петрянов в течение 20 лет руководит крупнейшей в Советском Союзе лабораторией аэрозолей в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Работы этой лаборатории в области создания методов исследования аэрозолей, изучения электрических свойств аэродисперсных систем, изучения и разработки методов фильтрации аэрозолей являются основополагающими для этих разделов учения об аэрозолях.

Крупнейшим достижением И. В. Петрянова является разработка и внедрение в практику нового типа высокоэффективных фильтрующих материалов для аэрозолей, получивших название фильтрующих материалов «ФП» (фильтры Петрянова). В настоящее время эти материалы находят все более широкое применение для очистки воздуха от вредных загрязнений в самых разнообразных отраслях народного хозяйства страны.

Отличительной особенностью И. В. Петрянова, как исследователя, является сочетание в нем качеств ученого и инженера, определившее теснейшую связь его работ с запросами практики. Блестящее экспериментальное искусство И. В. Петрянова в сочетании с выдающейся физико-химической интуицией позволило ему творчески и по-новому подойти к решению ряда важных практических проблем. За решение ряда практически важных задач И. В. Петрянов удостоен звания лауреата Сталинской премии, награжден орденом Ленина и двумя орденами Трудового Красного Знамени.

И. В. Петрянов является также профессором Московского химико-технологического института им. Менделеева, где читает созданный им курс на инженерном физико-химическом факультете, а также ведет большую организационную работу по руководству мероприятиями, связанными с проблемами очистки воздуха. Наряду с этим он ведет большую общественную работу, являясь депутатом Молотовского районного совета г. Москвы четырех созывов.

В день юбилея многочисленная армия советских физико-химиков горячо поздравляет Игоря Васильевича и желает ему успехов в дальнейшей работе.

Академик *Каргин В. А.*

СОДЕРЖАНИЕ

А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан и Е. Е. Никитина. Тетраметилэтилен — новый ингибитор и инициатор крекинга парафиновых углеводородов 1437
Г. Г. Девятых. Вычисление изотопного эффекта в упругости пара воды и метана 1445
К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова и Е. А. Сысоев. Низкотемпературная адсорбция азота на термически дегидратированных образцах силикагелей и алюмогелей 1448
А. А. Воробьев и А. Ф. Калганов. Энергетические соотношения при пробое газов 1455
А. К. Абас-Заде и А. М. Амирасланов. Исследование теплопроводности некоторых простых спиртов на кривой насыщения 1459
Л. А. Ротт. К статистическому обоснованию теории «свободного объема» . . 1468
Е. М. Скобец и Н. И. Белинская. Полярографическое исследование окисления марганца на платиновом микроэлектроде 1474
Е. Т. Денисов. О причинах самоторможения медленно развивающихся цепных реакций 1481
Г. Д. Любарский, С. К. Ермакова и С. Я. Пшежецкий. Кинетика гидрирования бутилена на хромово-алюминиевом катализаторе . . . 1492
Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин. Исследование равновесия жидкость — пар в области разбавленных растворов с использованием радиоактивных индикаторов 1501
Г. Л. Старобинец и Л. А. Лурье. Строение адсорбционного слоя на границе концентрированный неводный раствор — воздух 1510
А. М. Сухотин и Э. И. Антоновская. Об особенностях анодного активирования хрома и хромистых сталей 1521
Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и М. М. Котон. Оптические свойства и химическое строение антрацен-полистирольных пластиков 1532
О. А. Осипов. К вопросу о связи между диэлектрической проницаемостью полярной жидкости и дипольным моментом 1542
А. Ю. Прокопчик, Н. К. Норкус и А. М. Лунецкас. Смешанные гидроокисные катализаторы. I. Двухкомпонентные гидроокисные катализаторы разложения гипохлорита кальция 1547
К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Электрохимическое окисление и восстановление газовых смесей H_2 и O_2 в растворах электролитов на Pt- и Au-электродах 1555
Л. И. Беленький, М. Е. Казанская, Б. М. Яворский и В. Д. Каменецкий. Спектрофотометрическое исследование кубозолей . . . 1564
Р. Б. Гершман. Тепловые характеристики системы свинец—висмут в области β-фазы 1573
Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев. Адсорбция паров воды на гидратированной поверхности силикагелей разной структуры. 1577
Я. В. Егупов. Фазовые переходы II рода и критические явления. VII. Калориметр для измерения теплоемкости жидких смесей в критической области расслаивания 1587
С. И. Кричмар. Расчет сглаживания при электрохимической полировке металлов 1593
В. Н. Толмачев и Г. Г. Ломакина. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия 1,8-диокси-2-(2′-оксиазобензол)-3,6-нафталиндисульфоната натрия с ионами магния 1600
Б. И. Броуштейн. Приближенный метод расчета термодинамических функций идеальных газов при высоких температурах 1606
С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян. Исследование электролитической диссоциации роданистоводородного аллиланилина в метиловом и этиловом спирте и в диоксановодном растворителе 1614
В. Я. Басевич. Турбулентная диффузия и горение распыленного топлива в потоке 1619
Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов. Электрическая теория озонаторов. II. Теория динамических характеристик озонаторов 1628
С. И. Папко. Кинетика окисления аммиака озоном в водных растворах. 1636

Методы и техника физико-химического исследования

Ф. Ф. Файзуллин, А. Г. Шарагин и Э. Д. Кочман. Электронно-осциллографическая установка для исследования электродных процессов . . . 1640
А. В. Воронов. О приближенном решении некоторых уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий. I. Номографический метод 1643
Э. Э. Финкель. Измерение влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием 1650

Письма в редакцию

Г. В. Быков. О двух расчетах σ-электронных зарядов связей в пропане. . 1654
С. В. Горбачев и С. Ф. Белевский. О соотношении между спектральными и электрохимическими характеристиками при восстановлении нитросоединений 1656
А. И. Финкельштейн. О структурных формулах молекул с дробными порядками связей 1659

Рецензии

М. И. Шахпаронов. Рецензия на книгу В. А. Кириллина и А. Е. Шейндлина «Термодинамика растворов» 1662
С. В. Горбачев Рецензия на книгу Р. А. Робинсона и Р. Стокса «Растворы электролитов». 1663

Хроника

И. А. Касаткина. Общемосковское собрание химиков Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева 1666
М. Г. Слинько. Георгий Константинович Боресков 1670
В. А. Каргин. Игорь Васильевич Петрянов 1672

CONTENTS

A. D. Stepukhovich, E. G. Kaplan and E. E. Nikitina. Tetramethylethylene — a New Inhibitor and Initiator for the Cracking of Paraffin Hydrocarbons 1437
G. G. Devyatykh. Calculation of the Isotopic Effect in the Vapor Pressure of Water and Methane 1445
K. G. Krasil'nikov, V. F. Kiselev, N. V. Kapitonova and E. E. Sysoev. The Low Temperature Adsorption of Nitrogen on Thermally Dehydrated Silicagel and Alumogel Specimens 1448
A. A. Vorob'ev and A. F. Kalganov. Energy Relations in the Electrical Break down of Gases 1455
A. K. Abas-Zade and A. M. Amiraslanov. Investigation of the Thermal Conductivity of Some Simple Alcohols along the Saturation Curve . . 1459
L. A. Rott. A Contribution to the Statistical Grounding of the «Free Volume» Theory 1468
E. M. Skobets and N. I. Belinskaya. A Polarographic Study of Manganese Oxidation at the Platinum Microelectrode 1474
E. T. Denisov. The Causes for the Autoretardation of Slowly Developing Chain Reactions. 1481
G. D. Lubarskiĭ, S. K. Ermakova and S. Ya. Pshezhetskiĭ. The Kinetics of Butylene Hydrogenation on a Chromia - Alumina Catalyst. 1492
Ya. D. Zel'venskiĭ and V. A. Shalygin. Vapor-Liquid Equilibrium Studies of Dilute Solutions, Employing Radioactive Indicators. 1501
G. L. Starobinets and L. A. Lur'e. The Structure of the Adsorption Layer at the Air-Concentrated Non-Aqueous Solution Interface 1510
A. M. Sukhotin and E. I. Antanovskaya. On the Peculiarities of the Anodic Activation of Chromium and of Chromium Steels 1521
E. V. Anufrieva, M. V. Vol'kenshtein, M. M. Koton. The Optical Properties and Chemical Structure of Anthracene—Polystyrene Plastics . . . 1532
O. A. Osipov. On the Relation between the Dielectric Constant of a Polar Liquid and the Dipole Moment 1542

A. Yu. Prokopchik, P. K. Norkus and A. M. Lunetskas. Mixed Hydroxide Catalysts. I. Two-Component Hydroxide Catalysts of the Decomposition of Calcium Hypochlorite 1547
K. I. Rozental' and V. Veselovskiĭ. The Electrochemical Oxidation and Reduction of Gaseous Mixtures of H_2 and O_2 in Electrolyte Solutions. 1555
L. I. Belenkiĭ, M. E. Kazanskaya, B. M. Yavorskiĭ and B. D. Kamenetskiĭ. A Spectrophotometric Study of Leluco Esters 1564
R. B. Gershman. Thermal Properties of the System Lead-Antimony in the β-Phase Region. 1573
L. D. Belyakova, O. M. Dzhigit and A. V. Kiselev. The Adsorption of Water Vapor on the Hydrated Surface of Silicagels of Various Structure. 1577
Ya. V. Egupov. Second Order Phase Transitions and Critical Phenomena. VIII. A Calorimeter for Measuring the Heat Capacities of Liquid Mixtures in the Critical Region of Separation 1587
S. I. Krichmar. Calculation of Smoothening in the Electrochemical Polishing of Metals 1593
V. N. Tolmachev and G. G. Lomakina. A Spectrophotometric Study of the Interaction between Sodium 1.8-Dioxy-2-(2'-Oxyazobenzene)-3.6-Naphthalene Disulfonate and Magnesium Ions 1600
B. I. Brounstein. A Method for the Approximate Calculation of the Thermodynamic Functions of Ideal Gases at High Temperatures 1606
S. S. Kirilyuk and S. G. Miskidjyan. A Study of the Electrolytic Dissociation of Allylanilyl Rhodanate in Methyl and Ethyl Alcohols and Dioxane-Water Solvent 1614
V. Ya. Basevich. Turbulent Diffusion and the Burning of Atomized Fuel in a Stream 1619
Yu. M. Emel'yanov and Yu. V. Filippov. The Electrical Theory of Ozonizers. II. The Theory of the Dynamic Characteristics of Ozonizers. 1628
S. I. Papko. The Kinetics of the Ozone Oxidation of Ammonia in Aqueous Solutions 1636

Experimental Methods and Techniques

F. F. Faizulin, A. G. Sharagin and E. D. Kochman. An Electronic Oscillograph Arrangement for the Study of Electrodic Processes. 1640
A. V. Voronov. The Approximate Solution of Certain Higher Degree Equations Arising in Calculations of Chemical Equilibrium 1643
E. E. Finkel'. Measurement of the Water Vapor Permeability of Films of Synthetics with the Aid of Tritium Labelled Water 1650

Communications to the Editor

I. P. V. Bykov. On Two Calculations of σ-electronic Charge Bonds in Propane 1654
S. V. Gorbachev and S. F. Belevskiĭ. On the Relation between Spectral and Electrochemical Characteristics in the Reduction of Nitro Compounds. . . 1656
A. L. Finkel'shtein. On the Structural Formula of Molecules with Fractional Bond Orders 1659

Reviews

V. A. Kirillina and E. E. Sheidlina. «The Thermodynamics of Solutions» Reviewed by M. I. Shakhparonov. 1662
R. A. Robinson and R. Stokes. «Electrolyte Solutions» Reviewed by S. V. Gorbachev 1663

Chronicle

I. A. Kasatkina. Meeting of Moscow Members of the All-Union Mendeleev Chemical Society. 1666
M. Slyn'ko. Georgiĭ Konstantinovich Boreskov. 1670
V. A. Kargin. Igor Vasilievich Petryanov. 1672

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б, и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌒, а подстрочные — скобкой ⌣.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п. и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-мол*; милиграммолекула — *мг-мол*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — $см^2$; кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара- — *о*-, *м*- и *п*-; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, которое можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

5

Г-07876 Подписано к печати 3/IX 1957 г. Печ. л. 20,5 Уч.-изд. л. 22,3
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 7 1/2 Заказ 1689. Тираж 4075 экз.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.